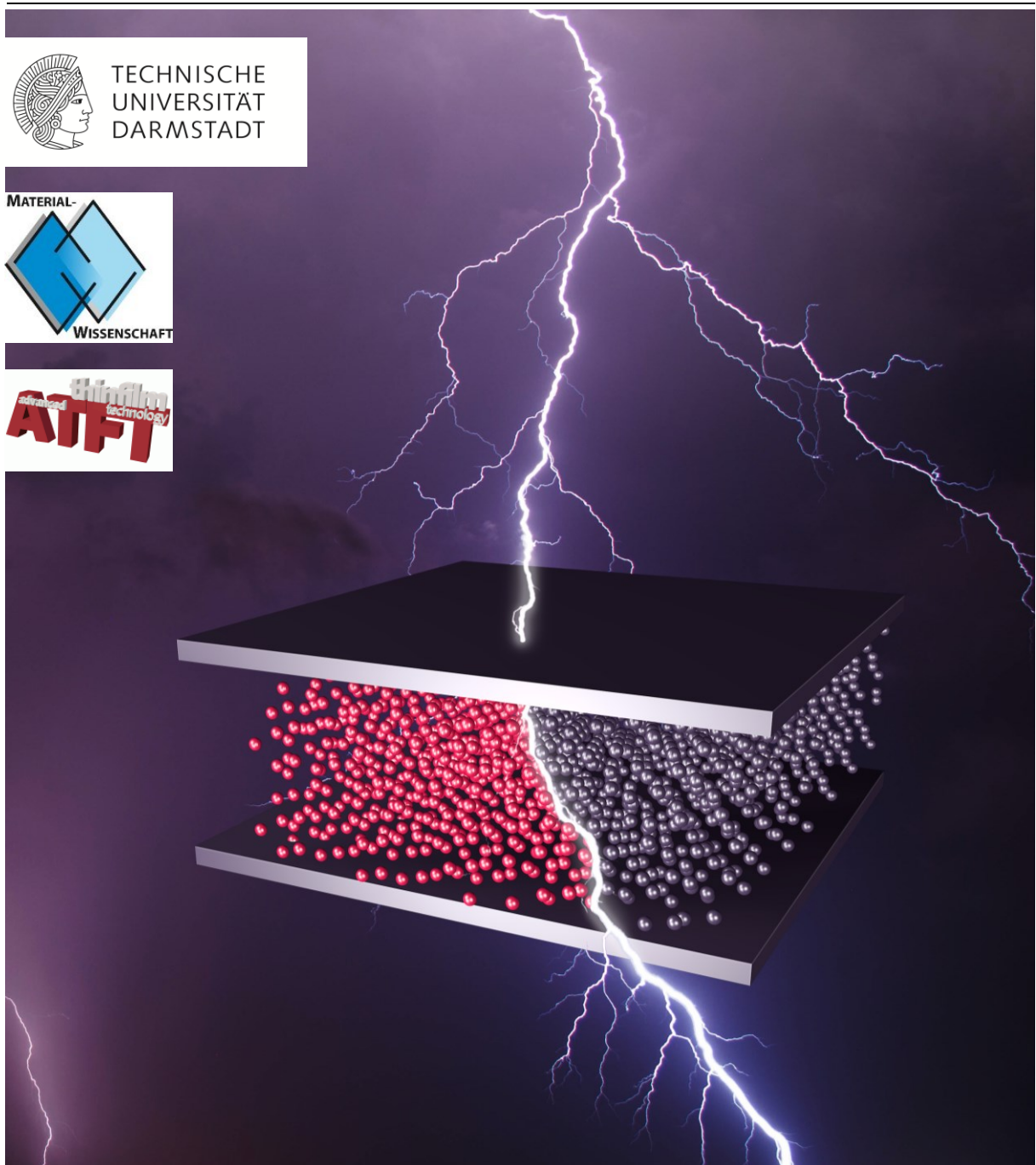

Defect Engineering in Transition Metal Oxide-based Resistive Random Access Memory

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von M.Sc. Stefan Petzold (geb. Vogel) aus Darmstadt, Deutschland



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von M.Sc. Stefan Petzold (geb. Vogel) aus Darmstadt, Deutschland

1. Gutachten: Prof. Dr. Lambert Alff
2. Gutachten: Prof. Dr. Leopoldo Molina-Luna

Tag der Einreichung: 05. November 2019

Tag der Prüfung: 13. Dezember 2019

Darmstadt 2019 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

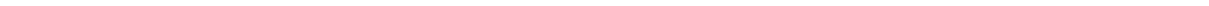
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-113280

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/11328>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung - Nicht-kommerziell - Keine Bearbeitung - 4.0 International
CC BY-NC-ND
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/by-nc-nd/4.0/>



Zusammenfassung

Der ständig steigende Bedarf an Speicherkapazität, in Kombination mit neuen Anwendungs- und Forschungsgebieten bildet eine Triebkraft in Forschung und Industrie zur Etablierung neuer nichtflüchtiger Speichermedien. Neue Anwendungsgebiete, wie im Bereich des „Internet of Things“ und den damit verbundenen Smart-Devices, erhöhen die Nachfrage nach nichtflüchtigen Speichermedien mit niedrigem Energieverbrauch und niedrigen Operationsspannungen. Andere Gebiete, wie beispielsweise die Bilderkennung oder autonomes Fahren, benötigen die Speicherung und Bearbeitung großer Speichermengen, welche durch die klassische Von-Neumann-Architektur nicht ausreichend bedient werden können. Hierdurch ergibt sich eine große Aufmerksamkeit für neuronale Netzwerke, welche die Operationsweise des Gehirns mittels hochverbundener Synapsen-artiger Speicherbausteine mimen. Trotz weiterer Skalierung der klassischen Flash-Technologie bis hin in den 16 nm Knoten und in die dritte Dimension, kann diese nicht die Summe all dieser Anforderungsprofile bedienen. Deshalb findet derzeit eine große Anstrengung in der Erforschung und Entwicklung neuartiger nichtflüchtiger Speichermedien statt.

Vielversprechende, und in dieser Arbeit diskutierte, neuartige Speichertypen sind resistive Speicher. Hierbei wird die Information durch den veränderlichen Widerstand der Speicherzelle repräsentiert. Eine resistive Speicherzelle basiert auf einer simplen Metall-Nichtleiter-Metall-Schichtkombination („Metal-Insulator-Metal“ - MIM). Die Änderung des Widerstands basiert auf der Bildung eines leitfähigen Filaments bestehend aus einer erhöhten lokalen Dichte an Sauerstoffleerstellen. Das Filament kann durch einen kontrollierten elektrischen Durchbruch der Nichtleiter-Schicht erzeugt und somit das Widerstandsniveau der Zelle reduziert werden. Dieses Filament kann durch ein geeignetes Spannungs-Strom-Programm reproduzierbar aufgelöst werden, wodurch der Widerstand der Zelle wiederum von einem niedrigen in einen hohen Widerstandszustand überführt und so die geschriebene Information geändert werden kann.

Resistive Direktzugriffsspeicher (RRAM – „resistive random access memory“) zeichnen sich durch schnelle Schreib- und Zugriffsgeschwindigkeiten im Nanosekundenbereich aus. Die Funktionalität von RRAM wurde für Speichergrößen unter 10 nm bereits demonstriert und ermöglicht aufgrund ihrer simplen MIM-Struktur eine hohe Speicherdichte. Zudem gelten sie als vielversprechende Kandidaten für neuromorphe und Multi-Bit Anwendungen aufgrund der Möglichkeit der Ansteuerung verschiedener Widerstandsniveaus und somit der Bereitstellung einer erhöhten Informationsdichte.

Industriell gefertigte resistive Speicher finden erste Anwendungen in tragbarer Elektronik, aufgrund ihres niedrigen Energieverbrauchs. Zur weiteren Etablierung der resistiven Speichertechnologie auf dem Markt bedarf es einem besseren Verständnis des resistiven Schaltprozesses und der strukturellen Konfiguration des leitfähigen Filaments, um die Kontrolle über den Schaltprozess verbessern zu können. Zudem muss die den resistiven Speichern inhärente hohe Variabilität von Speicher zu Speicher als auch innerhalb verschiedener Zyklen der Speicherzellen begegnet werden, da diese die Integration in hochskalierte Schaltkreise erschweren. Diese Variabilität basiert auf dem stochastischen Prozess der Filamentbildung, welche präferiert an Stellen hoher initialer Defektdichte stattfindet.

In dieser Arbeit werden resistive Speicher basierend auf Titannitrid-Elektroden und Hafnium-, Tantal- und Yttriumoxid als Dielektrika untersucht. Titannitrid, Hafnium- und Tantaloxid sind bedeutende Materialsysteme, welche bereits im „Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor“-Prozess etabliert und somit interessant für eine einfache industrielle Integration sind. Durch Wachstum mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie wird in dieser Arbeit die Einstellung des Sauerstoffgehalts der Dielektrika-Schichten demonstriert, wodurch die Defektdichte im Anionengitter gezielt eingestellt werden kann. Auf diese Weise kann die Formierspannung und somit ein Faktor für die, den resistiven Speichern innewohnende, hohe Variabilität beeinflusst und reduziert werden.

Zudem wird in dieser Arbeit demonstriert, wie der Sauerstoffgehalt der Schichten das Schaltverhalten beeinflusst und ein Modellsystem präsentiert, in welchem nur durch Einstellung des Sauerstoffgehalts, alle in der Literatur berichteten Schaltmodi gezielt angesteuert werden können. Hierzu wird ein Kompaktmodell präsentiert, womit alle Schaltmodi mit zwei sogenannten Memdioden simuliert werden können. Werden die Memdioden den jeweiligen Elektroden im Schaltprozess zugeordnet, so können neue Informationen über den Schaltprozess extrahiert werden.

Anhand eines neuen, bisher wenig untersuchten Materialsystems für resistive Speicheranwendungen, Yttriumoxid, wird der Einfluss der Defektkonzentration im Anionengitter auf die Dynamik des Schaltverhaltens demonstriert. Durch den einzigen stabilen Valenzzustand von +3, existiert eine inhärent hohe Defektdichte im Anionengitter von Yttriumoxid. Durch gezielte Einstellung des Sauerstoffgehalts kann ein Übergang von einem abrupten digitalen Schaltverhalten hin zu einem graduellen Schaltverhalten, wie es speziell für Multi-Bit als auch für neuromorphe Anwendungen von Interesse ist, induziert werden. Die gefundene erhöhte Dichte an intermediären Widerstandsniveaus zwischen dem hoch- und

nieder-ohmigen Widerstandszustand kann mit quantisierten Leitungszuständen korreliert und auf die reduzierten Operationsspannungen zurückgeführt werden.

Da die Einstellung des Sauerstoffgehalts in industriellen Dünnschichtabscheidesystemen meist nur limitiert möglich ist, wird eine neue Methode der gezielten Steuerung des Schaltprozesses mittels der Einstellung niedrigerenergetischer Korngrenzen vorgestellt. Hierbei wird die Rolle der Korngrenzen, welche Senken für Defektstellen darstellen, im Schaltprozess hervorgehoben und diskutiert. Durch einen Texturtransfer von Substrat zu Titannitrid-Elektrode bis hin zur funktionalen Hafniumoxidschicht, kann die Anzahl der sich möglich ausbildenden Korngrenzen reduziert werden, sodass in Kombination mit der Wahl der Schichtdicke des Dielektrikums die Bildung niedrigerenergetischer Korngrenzen, welche unter geringem Winkel das Dielektrikum überbrücken, begünstigt wird. Die so erstellten Speicherzellen weisen eine niedrige Formierspannung im Bereich der Operationsspannungen auf und zeigen eine niedrige Variabilität innerhalb der zyklischen Operation.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit und in enger Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. Molina-Luna die elektrische Kontaktierung von resistiven Speicherzellen in Form einer elektronentransparenten Transmissionselektronenmikroskopie-Lamelle (TEM-Lamelle) entwickelt und vorangetrieben. Durch die hohe Textur der Korngrenzen-manipulierten Hafniumoxidschicht wird dieses System ebenfalls zu weiteren Untersuchung mittels *in-situ* Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) diskutiert, wobei eine erste betriebsbereite und kontaktierte TEM-Lamelle demonstriert und geschaltet wird.

Abschließend werden resistive Speicher bezüglich ihrer Informationserhaltung gegenüber ionisierender Strahlung untersucht. Da die Informationsspeicherung in resistiven Speichern nicht auf der Speicherung von Ladungen basiert, bieten sich neue interessante Anwendungsgebiete in strahlungsintensiven Umgebungen. Diese beinhalten beispielsweise die in den letzten Jahren stark florierende Raumfahrt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher resistive Speicherzellen hochenergetischer Schwerionenstrahlung ausgesetzt und auf ihre Informationserhaltung sowohl die Einflüsse auf die strukturellen Eigenschaften der Schichten untersucht. Hierbei kann gezeigt werden, dass resistive Speicherzellen basierend auf Hafniumoxid eine hohe Resistenz gegenüber ionisierender Strahlung aufweisen und somit eine interessante Alternative zu existenten Speichersystemen darstellen.

Abstract

The ever-increasing demand for storage capacity in combination with new application and research areas is a driving force in research and industry to establish new non-volatile storage media. New application areas, such as "Internet of Things" (IoT) and associated smart devices, increase the demand for non-volatile storage media with low energy consumption and operating voltages. Other areas, such as image recognition or autonomous driving, require the storage and processing of large amounts of data that cannot be adequately served by the classic Von-Neumann architecture. This results in a great deal of attention for neural networks, which can mimic the mode of operation of the brain by means of highly-interconnected synapse-like memory devices. Despite further scaling of the classic Flash technology into the 16 nm node and into the third dimension, Flash technology cannot serve the sum of the above mentioned requirement profiles. Therefore, a great effort is currently being made in the research and development of novel nonvolatile memories.

A promising, novel type of memory, discussed in this work, is resistive random access memory (RRAM). Here, the information is represented by the variable resistance of the memory cell. A RRAM cell is based on a simple metal-insulator-metal-layer-stack (MIM). The change in resistance is based on the formation and rupture of a conductive filament consisting of an increased local density of oxygen vacancies. The filament can be generated by a controlled electrical breakdown of the dielectric layer and thus reduce the resistance level of the cell. This filament can be reproducibly resolved by a suitable voltage-current sequence, whereby the resistance of the cell in turn can be converted from a low to a high resistance state allowing to alter the written information.

RRAM features fast write and access speeds in the nanosecond regime. The functionality of RRAM has already been demonstrated for memory sizes below 10 nm and, due to its simple MIM structure, enables a high storage density. In addition, RRAM is considered to be a promising candidate for neuromorphic and multi-bit applications because of its accessibility of different resistance levels, providing an increased information density.

Industrially manufactured resistive memories are finding their first applications in portable electronics due to their low power consumption. Further establishment of resistive memory technology requires a better understanding of the resistive switching process and the structural configuration of the conductive filament in order to improve control over the switching process. In addition, the high device-to-device and intra-device variability inherent in RRAM must be resolved, as these complicate the integration into scaled-up circuits. This variability is based

on the stochastic process of filament formation, which takes place preferentially at sites of high initial defect density.

In this work, resistive memories based on titanium nitride electrodes and hafnium, tantalum and yttrium oxide as dielectrics are investigated. Titanium nitride, hafnium oxide and tantalum oxide are important material systems that are already established in the complementary metal-oxide-semiconductor process and thus are interesting for a simple industrial integration. Through growth by means of reactive molecular beam epitaxy, the controlled variation of the oxygen content of the dielectric layers is demonstrated, whereby the defect density in the anion lattice can be adjusted in a targeted manner. In this way, the forming voltage and thus a factor for the high variability inherent in the resistive memories can be influenced and reduced.

In addition, this work demonstrates how the oxygen content of the dielectric layers influences the switching behavior and presents a model system in which only by varying the oxygen content, all switching modes reported in the literature can be reproduced within one stack combination. For this purpose, a compact model is presented, with which all switching modes can be simulated utilizing two antiseriably-connected so-called memdiodes. If the memdiodes are assigned to the respective electrodes participating in the switching process, new information about the switching process can be gained.

Based on a new material, namely yttrium oxide, which, so far, has been scarcely investigated in the context of RRAM, the influence of the oxygen vacancy concentration on the resistive switching dynamics is demonstrated. Due to its only stable valence state of +3, an inherently high defect density exists in the anion sub-lattice of yttrium oxide. By deliberately adjusting the oxygen content, a transition from an abrupt digital switching behavior to a gradual switching behavior, as it is especially interesting for multi-bit as well as for neuromorphic applications, can be induced. The increased density of intermediate resistance levels between the high and low resistance states can be correlated with quantized conduction states and further attributed to the reduced operating voltages.

Since control of the oxygen content in an industrial thin-film deposition system is usually limited, a new method of targeted control of the switching process by engineering low-energy grain boundaries is presented. Here, the role of grain boundaries, which represent natural sinks for defects, in the switching process is highlighted and discussed. By a texture transfer from substrate to titanium nitride electrode up to the functional hafnium oxide layer, the number of possible grain boundaries can be reduced. In combination with the appropriate choice of the thickness of the dielectric layer, the formation of low-energy grain boundaries interconnecting both electrodes can be induced. This novel method of grain boundary engineering renders

memory cells of low forming voltages in the range of the operating voltages showing low cycle-to-cycle and intra-device variability.

Furthermore, within this thesis and in close cooperation with the group of Prof. Dr. Molina-Luna, the electrical contacting of resistive memory cells in the form of an electron-transparent transmission electron microscopy lamella (TEM) could be established. Due to the high texture of the grain boundary engineered hafnium oxide layer, this system is also discussed and proposed for further investigation by means of *in-situ* transmission electron microscopy (TEM). Additionally, a first contacted and operational TEM-lamella is demonstrated.

Finally, resistive memories are investigated for their information retention against ionizing radiation. Since information storage in resistive species is not charge-based, new interesting applications in radiation-intensive environments are attractive. These include, for example, the in the recent years rapidly expanding aerospace industry. Therefore, in the context of this work, RRAM-cells were exposed to high-energy heavy ion radiation and tested towards data retention and structural changes proving high resilience towards ionizing radiation and thus being an attractive alternative for existing storage technologies.

Abkürzungen

ACOM	Automated Crystal Orientation Mapping
ALD	Atomic Layer Deposition
BE	Bottom Electrode
BEOL	Back-End-Of-Line
BF	Bright-Field
BRS	Bipolar Resistive Switching
CAFM	Conductive Atomic Force Microscopy
CBRAM	Conductive Bridge Random Access Memory
CC	Current Compliance
CRS	Complementary Resistive Switching
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
CSL	Coincident Site Lattice
DC	Direct Current
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRAM	Dynamic Random Access Memory
EC	Equivalent Circuit
ECM	Electrochemical Metallization Memory
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
ELNES	Electron Energy-Loss Near-Edge Structure
FIB	Focussed Ion Beam
GCR	Galactic Cosmic Rays
HAADF	High-Angle Annular Dark Field
HRS	High Resistance State
IFFT	Inverse Fast Fourier Transformation
LED	Light-Emitting Diode
LET	Linearer Energietransfer
LRS	Low Resistance State
MEU	Multiple Event Upset
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MIM	Metal-Insulator-Metal
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
MRAM	Magnetoresistive Random Access Memory
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage
PCM	Phase Change Memory
PCRAM	Phase Change Random Access Memory
RF	Radio Frequenzy
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction
RMBE	Reaktive Molekularstrahlepitaxie
RRAM	Resistive Random Access Memory

SEFI	Single Event Functional Interruption
SEGR	Single Event gate rupture
SEL	Single Event Latch-Up
SEU	Single Event Upset
SRAM	Static Random Access Memory
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TCM	Thermochemical Memory
TE	Top Electrode
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TID	Total Ionisation Dose
TRIM	Transport of Ions in Matter
TRS	Threshold Resistive Switching
UHV	Ultrahochvakuum
URS	Unipolar Resistive Switching
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
VCM	Valence Change Memory
VESTA	Visualization for Electronic and Structural Analysis
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XRR	X-Ray Reflectometry

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Klassische Speicherhierarchie	2
1.2	Mögliche Anwendungsgebiete für resistive Speicher	4
1.2.1	Storage-Class Memory	4
1.2.2	In-Memory Computing	5
1.2.3	Universal Memory	5
1.2.4	Embedded Memory	6
1.2.5	Stand-Alone Mass Storage	6
1.2.6	Datensicherheit	7
1.2.7	Neuromorphe Applikationen	7
1.2.8	Strahlungsresistente Speicher	7
1.3	Neuartige nichtflüchtige Speichertechnologien	8
1.4	Resistive Random Access Memory (OxRAM/RRAM)	10
1.4.1	Formierung - Electroforming	11
1.4.2	Unterschiedliche Schaltmodi in resistiven Speichern	13
1.5	Offene Fragestellungen – Motivation der Arbeit	15
2	Grundlagen	18
2.1	Dielektrika - Übergangsmetalloxide	18
2.1.1	Hafniumoxid	19
2.1.2	Tantaloxid	21
2.1.3	Yttriumoxid	21
2.2	Elektroden	22
2.2.1	Platin	23
2.2.2	Titannitrid	23
2.3	Dünnschichtwachstum	24
2.3.1	Reaktive Molekularstrahlepitaxie	24
2.3.2	DC-Sputtern	27
2.3.3	Schichtwachstum + Wachstumsmodi	28
2.3.4	RHEED	31
2.4	Untersuchung mittels Röntgenbeugung	33
2.4.1	Röntgendiffraktion (XRD)	33
2.4.2	Polfigur-Messung	35
2.4.3	Röntgenreflektometrie (XRR)	36
2.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	37
2.6	Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (STEM und TEM)	39
3	Methoden und Experimentelles	43
4	Ergebnisse und Diskussion	46

4.1	Oxygen Engineering – gezielte Manipulation des Sauerstoffgehalts – in Hafniumoxid	47
4.1.1	Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften von Hafniumoxid.....	49
4.1.2	Einfluss des Sauerstoffgehalts auf das Schaltverhalten in Hafniumoxid	51
4.1.2.1	Memdioden-Modell.....	52
4.1.2.2	Simulation der verschiedenen Schaltmodi	54
4.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation und weiterer Ausblick.....	64
4.2	Oxygen Engineering – gezielte Manipulation des Sauerstoffgehalts – in Yttriumoxid	65
4.2.1	Motivation der Verwendung von Yttriumoxid in resistiven Speichern	65
4.2.2	Verwendete Wachstumsparameter.....	67
4.2.3	Einfluss auf die strukturellen und optischen Eigenschaften von Yttriumoxid.....	67
4.2.4	Einfluss auf das Schaltverhalten.....	76
4.2.4.1	Einfluss auf die Formierspannung.....	77
4.2.4.2	Einfluss auf die Dynamik des Schaltvorgangs.....	78
4.2.4.3	Einfluss auf die Operations-Spannungen und das Auftreten intermediärer Leitungszustände.....	81
4.2.4.4	Quantisierung von Leitungszuständen in YO_x	83
4.2.4.5	Modell der beobachteten Einflüsse des Sauerstoffgehalts auf das Schaltverhalten.....	84
4.2.5	Identifikation verschiedener Schaltmodi	87
4.2.6	Anwendbarkeit in neuromorphen Applikationen	96
4.2.7	Zusammenfassung der Ergebnisse, Diskussion und Ausblick	101
4.3	Oxygen Engineering – gezielte Manipulation des Sauerstoffgehalts – in Tantaloxid	103
4.4	Grain Boundary Engineering – gezielte Manipulation von Korngrenzen – in Hafniumoxid	104
4.4.1	Motivation und bisheriges Verständnis von Korngrenzen im Schaltprozess	104
4.4.2	Verwendete Depositionsparameter.....	106
4.4.3	Strukturelle Analyse	106
4.4.4	Elektrische Charakterisierung des Schaltverhaltens	115
4.4.5	Zusammenfassung und Ausblick	122
4.5	Schwerionenbestrahlung	124
4.5.1	Motivation und Einleitung	124
4.5.2	Experimentelle Durchführung.....	127
4.5.3	Simulation mittels SRIM/TRIM	128
4.5.4	Ergebnisse, Analyse und Diskussion.....	129
4.5.5	Zusammenfassung der Schwerionenbestrahlung.....	139
4.6	Visualisierung des leitfähigen Filaments.....	140
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	142
Anhang	VII

Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XXI
Literaturverzeichnis.....	XXII
Danksagung	XXX
Lebenslauf	XXXV
Dissemination	XXXVI

1 Einleitung und Motivation

In den letzten Jahren ist das allgemeine Interesse an neuen Speichertechnologien rasant gewachsen. Die Gründe hierfür sind vielfältig und basieren auf neuen Anforderungen an die Speichertechnologie, dem stetig wachsenden Bedarf an Speicherkapazität und neuen Anwendungsgebieten, für welche die existierenden Speicher technologisch unzureichend ausgelegt sind. Die potentiellen Anwendungsgebiete werden unter den Begriffen „Internet of Things“, „Big Data“, „Neuromorphics“, „In-Memory Computing“ und „Universal Memory“ geführt und sind mit neuen Anforderungen und Herausforderungen an die Speichertechnologien verbunden, welche später in diesem Kapitel eingeführt und näher erläutert werden sollen.

Unter den neuartigen Speichertechnologien sind die resistiven Speichertechnologien, basierend auf Übergangsmetalloxiden, von hohem Interesse aufgrund ihrer einfachen Implementierung in bereits existierende „Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor“-Prozesse,¹⁻³ ihrer einfachen MIM-Struktur und der Nichtflüchtigkeit der geschriebenen Informationen. Die zudem geringe Strukturgröße ($4F^2$) in Kombination mit einer bereits demonstrierten Skalierbarkeit unter 10 nm^4 und schnellen Schreib- und Lesegeschwindigkeit im Nanosekunden-Bereich^{1,5} bei gleichzeitig geringen Betriebsspannungen, verdeutlichen das umfassende Potential dieser neuartigen Speichertechnologie.⁶ Speziell der geringe Energieverbrauch im pJ-Bereich⁷ macht resistive Speicher interessant als nichtflüchtige Speicher in dem wachsenden Feld des Internet of Things und den damit verbundenen Smart-Devices.

Der breiten kommerziellen Etablierung von resistiven Direktzugriffsspeichern stehen derzeit ihre inhärent hohe device-to-device und intra-device Variabilität sowie, speziell im Vergleich zur Flash-Technologie, hohen Kosten pro Speichereinheit im Weg. Des Weiteren mangelt es an einem kompletten Verständnis der Funktionsweise und der unterschiedlichen, simultan ablaufenden physischen Vorgänge des resistiven Schaltprozesses.

In dieser Arbeit werden daher die Einflüsse verschiedener Defekte, welche mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie gezielt in das System eingebracht werden, auf das resistive Schaltverhalten hin untersucht. Dabei wird unter anderem aufgezeigt, wie der Formierprozess, welcher als einer der Ursprünge der inhärenten Variabilität angesehen wird, mittels verschiedener Arten der Defektmanipulation abgeschwächt werden kann. Zudem werden erste Schritte zur strukturellen Aufklärung, ein Modell zum besseren Verständnis des resistiven

Schaltprozesses und der Rolle des Sauerstoffgehalts des Dielektrikums, sowie die Rolle der Elektroden im Schaltprozess demonstriert.

Zur Verdeutlichung des Bedarfs neuartiger Speichertechnologien werden in Kapitel 1.1 zunächst die aktuell verwendeten Speichertechnologien und ihre Hierarchie dargestellt.

1.1 Klassische Speicherhierarchie

Eine schematische Darstellung einer typischen Speicherhierarchie ist in Abbildung 1-1 dargestellt. Von links nach rechts nimmt der Abstand der Speichermedien zu den Prozessorkernen zu, was gleichzeitig mit einer Verzögerung der Informationsübertragung verbunden ist (Latenz). Zudem nehmen typischerweise die Zugriffszeiten sowie die in der Hierarchie verbauten Speichergrößen von links nach rechts zu.

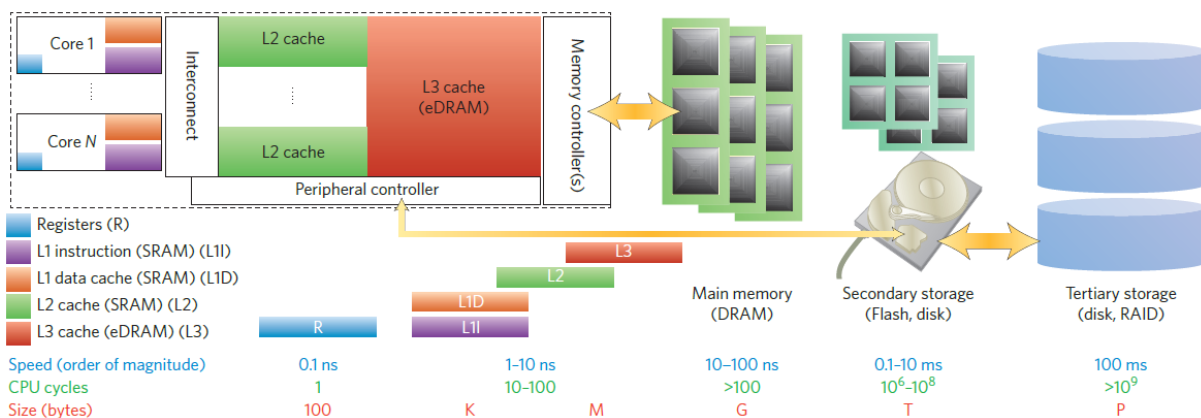


Abbildung 1-1: Darstellung der konventionellen Speicherhierarchie.
Übernommen von Referenz⁷.

Die meisten zurzeit verwendeten Speichertechnologien speichern Informationen in Form von Ladungen bzw. Elektronen (ausgenommen von CDs und Magnetspeichern). Dabei werden in der typischen Speicherhierarchie flüchtige und nichtflüchtige Speicherarten voneinander unterschieden, welche sich in Speicherkapazität, Kosten und Leistung stark voneinander unterscheiden. Hierbei müssen Speicher, welche am nächsten an den Prozessor-Kernen angesiedelt sind, am häufigsten angesteuert werden, weshalb hohe Operationsgeschwindigkeiten (1 – 10 ns) unabdingbar sind. Diese Speicher werden als „Static Random Access Memory“ (SRAM) bezeichnet, gehören zu den flüchtigen Speichermedien und besitzen einen komplexen Schaltkreis, welcher zu einem hohen Flächenbedarf auf dem

Chip und zu hohen Herstellungskosten führt. Die Speicherkapazität des SRAM ist limitiert und liegt typischerweise im kbyte-Bereich.

Der Hauptspeicher basiert auf dem „Dynamic Random Access Memory“ (DRAM), welcher verglichen mit SRAM eine kleinere Zellgröße ($140F^2$ zu $6F^2$) benötigt und somit Speicherkapazitäten im GByte-Bereich bereitstellen kann, wobei die Geschwindigkeit des DRAM etwa 10-mal langsamer und ebenfalls flüchtiger Natur ist. Durch den unterschiedlichen Aufbau von SRAM (6T) und DRAM (1T-1C) sind diese zumeist auf unterschiedlichen Speicherchips verbaut, was wiederum eine zusätzliche Latenz der zu übermittelnden Informationen ergibt.

Für die nichtflüchtige Speicherung der Daten wurden für Jahrzehnte Magnetspeicher oder CDs verwendet. Diese bieten hohe Speicherdichten zu niedrigen Kosten, arbeiten jedoch mit hohen Zugriffs- und Schreibzeiten. Erst durch die Einführung tragbarer Geräte wurden diese mehr und mehr durch die Flash-Technologie ersetzt. Diese stellt das derzeitige Rückgrat der nichtflüchtigen Speichertechnologie dar und beruht auf einem Transistoraufbau mit der Speicherung von Elektroden auf einer Gate-Elektrode, welche die Leitfähigkeit des Kanals des Transistors verändern. Aber selbst für die Flash-Technologie betragen die Zugriffszeiten bis zu mehreren Millisekunden. Die aktuelle Skalierung in den 16 nm Knoten in Kombination mit der Integration in die dritte Dimension scheinen zunächst die Gesetzmäßigkeit des Moore'schen Gesetzes zu bestätigen, sind jedoch mit weiteren technologischen Komplikationen, einer steigenden Anzahl an benötigten Lithographie-Schritten und -Masken sowie zunehmenden Kosten verbunden. Durch die weitere Skalierung ist ebenfalls der Datenerhalt in ladungsbasierten Speichertechnologien eine zunehmende Problematik. Speziell die hohen Zugriffszeiten der Flash-Technologie ergeben eine Lücke in der Speicherhierarchie, welche schnelle Operationen vermeiden und durch die neuartigen Speichertechnologien, wie dem „Resistive Random Access Memory“ (RRAM) geschlossen werden könnten. Dies ist nur eine der vielfältigen möglichen zukünftigen Anwendungen von resistiven Speichermedien. Eine Übersicht der möglichen Anwendungsgebiete wird in Kapitel 1.2 aufgelistet und beschrieben.

1.2 Mögliche Anwendungsgebiete für resistive Speicher

Für resistive Speicher, basierend auf Übergangsmetalloxiden wie HfO_x , TaO_x , TiO_x , wurden in der Literatur folgende herausragende Eigenschaften berichtet:

- ❖ Hohe Lese- und Schreibgeschwindigkeiten im Nanosekunden-Bereich und sogar darunter⁸
- ❖ CMOS-Kompatibilität
- ❖ Niedrige Operationsspannungen ($< 3 \text{ V}$)
- ❖ Niedriger Energieverbrauch im Picojoule-Bereich pro Bit⁹
- ❖ Skalierbarkeit jenseits von 10 nm ^{4,10}
- ❖ Simple MIM-Struktur
- ❖ Kleine Strukturgröße ($4F^2$)
- ❖ 3D-Integration
- ❖ Implementierung im Back-End-Of-Line
- ❖ Speicherung mehrerer Bits pro Zelle (Multi-Bit)
- ❖ Vergleichbarkeit mit der Funktionsweise von Synapsen

Aufgrund dieser Eigenschaften sind resistive Speicher interessant als Nachfolger für existierende Speichertechnologien als auch für neue Anwendungsgebiete, welche durch diese Eigenschaften realisierbar werden könnten.

Der immer weiter steigende Bedarf an Speicherkapazitäten und die zunehmende Digitalisierung in allen Lebensbereichen, sind ein starker Antrieb für die Weiterentwicklung bestehender und neuartiger Speichertechnologien. So führt beispielsweise das Internet of Things zu der zunehmenden Vernetzung von Alltagsgegenständen, was zur Implementierung von Mikrochips und Prozessoren in alltäglichen Gebrauchsgegenständen führt. Dies Bedarf der Echtzeitverarbeitung großer Datenmengen, welche aus einer Verknüpfung einer Vielzahl an verschiedenen Sensoren und daraus resultierenden Eingabebefehlen resultiert. Gleichzeitig ergeben sich hierdurch ebenfalls neue Aufgaben im Feld der Datenübertragung und Datensicherheit. Die Summe all dieser Begebenheiten bietet eine Reihe an Anwendungsmöglichkeiten für die resistive Speichertechnologie in der Zukunft, wovon eine Auswahl hier näher beschrieben werden soll.

1.2.1 Storage-Class Memory

Storage-Class Memory bezeichnen eine neue Speicherklasse, welche in der Speicherhierarchie zwischen den DRAM und den Speichermedien (Flash) angesiedelt ist.

Dabei bieten resistive Speicher eine Synergie aus schneller Operation und hoher Speicherkapazität, welche zudem nichtflüchtiger Natur ist. Dadurch kann die Menge an Daten, welche zwischen DRAM und dem Speicher transferiert wird, minimiert werden. Hierdurch ergibt sich eine deutliche Verkürzung der Latenz (im μs -Bereich) und somit die Möglichkeit der Echtzeitverarbeitung von gesteigerten Datenmengen. Dies ist von großer Wichtigkeit für schnell wachsende neue Anwendungsgebiete, welche sich auf die künstliche Intelligenz, Analytik oder maschinelles Lernen fokussieren.

So bietet Intel beispielsweise den sogenannten „Optane 3D XPoint“ mit einer Speicherkapazität von bis zu 32 GByte an, welcher auf einem resistiven Speicher basiert. Dieser ist ein Phasenwechselspeicher (PCRAM – Phase Change Random Access Memory – siehe Kapitel 1.3) und kann direkt als Chip auf das Motherboard gesteckt werden. Dies ergibt zudem eine Verkürzung der Datenwege.

1.2.2 In-Memory Computing

In der klassischen Von-Neumann-Architektur in der die Berechnung und Speicherung von Informationen separat ausgeführt werden, ergeben sich einige Nachteile. Zur Berechnung müssen Informationen zunächst vom Speicher zu dem Prozessor transportiert werden und anschließend wiederum in den Speicher überführt werden. Hierdurch limitiert die Rate, mit welcher Informationen hin und her transportiert werden können die Leistung moderner Rechner und verursacht zudem einen erhöhten Energieverbrauch. Speziell bei hohen Datenmengen und einer hohen Anzahl an benötigten Berechnungen kommen traditionelle Systeme an ihre Grenzen, was als Von-Neumann-Flaschenhals bezeichnet wird.

In-Memory Computing versucht hierbei die Zeit- und Energiekosten des Informationentransfers zu umgehen, indem Speicherung und Verarbeitung von Informationen in dem Speicher selbst durchgeführt werden sollen. Dabei bieten resistive Speicher eine potenziell hohe Speicherdichte mit schnellen Operationszeiten und einem niedrigen Energieverbrauch.¹¹

1.2.3 Universal Memory

Bei der Idee des universalen Speichers soll eine einzelne Speicherart genutzt werden, welche alle charakteristischen Vorteile von SRAM, DRAM, und dem Speicher vereint. Somit wird ein Element gesucht, welches eine schnelle Schreibe- und Lesegeschwindigkeit, hohe Speicherkapazität und eine Nichtflüchtigkeit der Information bereitstellt und zwar für geringe

Kosten und mit einem passablen Energieverbrauch. Zudem muss das System Logik-Operationen ausführen können, was ebenfalls für resistive Speicher gezeigt werden konnte.¹² Bei Betrachtung aller Rekordwerte, welche für resistive Speicher bisher berichtet wurden, könnte die resistive Speichertechnologie einen solchen Kandidaten darstellen. In der Realität ist es jedoch nahezu unmöglich all diese Rekordwerte innerhalb eines Designs zu vereinen, da einzelne Rekordwerte meist mit einem Kompromiss in anderen Charakteristika verbunden sind.

1.2.4 Embedded Memory

Durch die weitere Skalierung der Halbleitertechnologie besteht die Möglichkeit mehr und mehr unterschiedliche Speichertechnologien auf einen einzelnen Chip zu integrieren. Hierdurch verkürzen sich Informationswege dramatisch und der Platzbedarf sinkt, was speziell in den Themengebieten des IoT, der Smart Devices, der tragbaren Verbraucherendgeräte oder auch der Mikrocontroller von hoher Bedeutung ist. Durch die zunehmenden Ansprüche an die Rechengeschwindigkeit, ergeben sich zunehmende komplexe Strukturen des Logiksystems, weshalb die Implementierung weiterer Flash-Technologie komplex und kostenintensiver wird. Hierbei stellen resistive Speicher durch ihre simple Struktur und der einfachen Implementierung in der dritten Dimension einen attraktiven Kandidaten dar, welcher zudem vergleichsweise einfach in der für die Logik nötigen CMOS-Technologie innerhalb des Back-End-Of-Line (BEOL) integriert werden kann.

1.2.5 Stand-Alone Mass Storage

Der stetig steigende Bedarf an Speicherdichte hat die Flash-Technologie derweil in den 16 nm Knoten und in die dritte Dimension getrieben. Trotz alledem sind weitere Skalierungen dieser Technologie mit einer Vielzahl an Herausforderungen verbunden und es ist nachvollziehbar, dass die Nichtflüchtigkeit von ladungsbasierten Speichern mit zunehmender Skalierung weiter gefährdet werden wird. Durch die simple Struktur der nichtflüchtigen resistiven Speichertechnologie könnte diese auf längere Sicht die Flash-Technologie potenziell ersetzen. Hierzu sind weitere Forschung und höhere Stückzahlen im industriellen Maßstab nötig, um die Produktionskosten von RRAM weiter zu senken, da derzeit speziell der Preis von Flash noch deutlich günstiger ist und somit das Hauptargument für die Verwendung dieser Technologie darstellt.

1.2.6 Datensicherheit

Während in den zuvor genannten Themengebieten die den resistiven Speicherelementen innewohnende Variabilität ein Problem darstellt, bieten sie im Bereich der Datensicherheit einige interessante Möglichkeiten. Hierbei kann die Variabilität der resistiven Speicher zur Datenverschlüsselung genutzt werden. So können resistive Speicher als Zufallsgeneratoren¹³ für Zahlen dienen, welche neben der Datenverschlüsselung ebenfalls für verschiedene Bereiche der Wissenschaft zur Überprüfung von Modellen oder Hypothesen von Nutzen sind.

1.2.7 Neuromorphe Applikationen

Dies ist ein neues Forschungsgebiet, welches mit der Thematik der künstlichen Intelligenz stark verknüpft ist. Hierbei ist die grundlegende Idee die Operationsweise des Gehirns, welche eine hohe Speicherdichte und hohe Leistung bei niedrigem Energieverbrauch besitzt, zu mimen. Das menschliche Gehirn besteht aus einer immensen Anzahl an Neuronen, welche über Synapsen miteinander verbunden sind. Dabei kann deren Verhalten durch den Einsatz von resistiven Speichern vielversprechend gemimt werden. Resistive Speicher verfügen wie Synapsen über eine sogenannte Plastizität¹⁴ bei der Veränderung ihres Widerstandszustands, welche in Potenzierung und Depression unterteilt werden kann. Hierdurch können resistive Speicher nicht nur die in ihnen gespeicherte Information, sondern ebenfalls ein Informationssignal (beispielsweise einen Spannungspuls) beeinflussen und transformieren. Um das biologische Gehirn bestmöglich reproduzieren zu können, ist eine hohe Vernetzung der individuellen Speicherzellen nötig, was durch die simple Struktur von resistiven Speicherzellen durch 3D-Implementierung und in Form von Crossbar-Arrays darzustellen ist. Die auf diese Art ermöglichten künstlichen neuronalen Netzwerke können Aufgaben in Bereichen der künstlichen Intelligenz, der Verarbeitung von großen Datenmengen und des selbstständigen Lernens übernehmen. So werden aktuell bereits künstliche Netzwerke in den Bereichen der Bild-, Gesichts-, und Spracherkennung oder auch in der Entwicklung des autonomen Fahrens aktiv genutzt und werden in der Zukunft weiter an Bedeutung gewinnen.^{15–21}

1.2.8 Strahlungsresistente Speicher

Da die Speicherung der Informationen in resistiven Speichern nicht ladungsbasiert ist, sind resistive Speicher, wie in dieser Arbeit in Kapitel 4.5 gezeigt wird, besonders interessant in strahlungsintensiven Umgebungen. Zu diesen zählen beispielsweise die Raumfahrt oder auch

militärische Anwendungsgebiete. Während ladungsbasierte Speicher, wie beispielsweise die Flash-Technologie nur eine geringe Resistenz gegenüber ionisierender Strahlung aufweisen,²² zeigen resistive Speicher aufgrund einer anderen Art der Informationsspeicherung vielversprechende Eigenschaften und eine hohe Resistenz.

1.3 Neuartige nichtflüchtige Speichertechnologien

Derzeit findet die Untersuchung einer Vielzahl neuartiger Speichertechnologien basierend auf unterschiedlichen Mechanismen der Widerstandsveränderung statt. In Abbildung 1-2 ist eine Auswahl der Effekte, welche zu einer Veränderung des Widerstands verschiedener Materialien führen können, aufgelistet. Die in dieser Arbeit untersuchten Speicher zählen vornehmlich zu den sogenannten Redox-basierten Speichern und basieren hauptsächlich auf dem „Valence Change Effect“ und auf dem „Thermochemical Memory Effect“. Während Valence Change Memory (VCM) und Thermochemical Memory (TCM) hauptsächlich auf der Bildung und Auflösung von Sauerstoffleerstellen-basierten Filamenten beruhen, besteht das Filament in Electrochemical Metallization Memory (ECM) aus Metall-Kationen, welche zumeist aus einer der Elektroden bereitgestellt werden. ECM werden auch als „Conductive Bridge Random Access Memory“ (CBRAM) bezeichnet, während VCM und TCM des fteren auch als OxRAM klassifiziert werden, weil die Filamentbildung auf der Verschiebung von Sauerstoff-Anionen beruht.

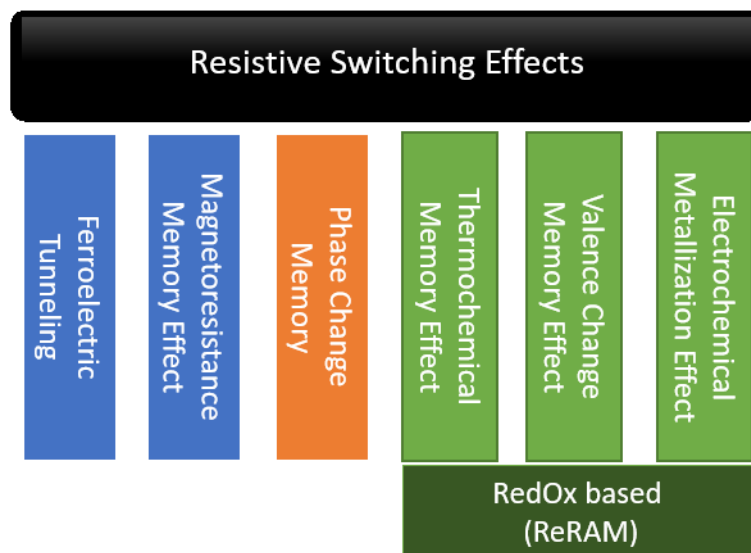


Abbildung 1-2: Übersicht möglicher Mechanismen, welche zu einer Veränderung des Widerstands in Materialien führen können und derzeit für verschiedene neuartige Speicherkonzepte genutzt und untersucht werden.

In Phase Change Memory (PCM) basiert die Änderung des Widerstands auf der Änderung der Phase des Materials. Dies kann beispielsweise ein reversibler Übergang von einer kristallinen zu einer amorphen Phase sein. Die am meisten untersuchten Systeme stellen dabei glasartige Chalkogenide, wie beispielsweise GST, bestehend aus Ge-Sb-Te dar. Hierbei kann durch ein Temperatur- oder Strom-Spannungs-Programm eine Phasenumwandlung in einen schlecht leitenden amorphen Zustand oder in den besser leitenden kristallinen Zustand erzeugt werden.

In "Magnetoresistive Random Access Memory" (MRAM) ändert sich der Speicherwiderstand durch eine Änderung der magnetischen Feldrichtung. Diese Technologie ist bereits seit 1990 in Untersuchung und technologisch weit vorangeschritten. Allerdings ist der Aufbau einer Speicherzelle sehr komplex und bedarf einer Vielzahl an zusätzlichen Fotolithographiemasken und -schritten, was die Produktionskosten stark erhöht. Zudem ist die Strukturgröße mit $20F^2$ deutlich größer als für andere Speichertechnologien.

In „Ferroelectric Random Access Memory“ (FeRAM) wird die Information in Form einer positiven oder negativen Polarisierung in dem Material gespeichert. Seit in Hafniumoxid eine ferroelektrische orthorhombische Phase in dünnen Schichten stabilisiert werden konnte, findet dieses System ebenfalls hohes Interesse in der derzeitigen Forschung. Ein Nachteil der Technologie ist die Zerstörung der geschriebenen Information im Ausleseprozess. Daher muss nach jedem Auslesen wiederum ein Schreibvorgang durchgeführt werden, um die gespeicherten Informationen zu erhalten.

Ein Vergleich der Kennwerte der unterschiedlichen neuartigen Speichertechnologien mit klassischen Speichern ist in Tabelle 1-1 zusammengefasst. Hierbei wird deutlich, dass alle neuartigen Speichertechnologien vielversprechende Charakteristika aufweisen und verschiedene Vorzüge gegenüber konventionellen Technologien und anderen neuartigen Speichern besitzen. Im Folgenden soll speziell die in dieser Arbeit verwendete Speichertechnologie des OxRAM beschrieben werden.

Tabelle 1-1 fasst die Kennwerte der unterschiedlichen neuartigen Speichertechnologien zusammen. Hierbei wird deutlich, dass alle neuartigen Speichertechnologien vielversprechende Charakteristika aufweisen und verschiedene Vorzüge gegenüber konventionellen Technologien und anderen neuartigen Speichern besitzen. Im Folgenden soll speziell die in dieser Arbeit verwendete Speichertechnologie des OxRAM beschrieben werden.

Tabelle 1-1: Vergleich konventioneller und einer Auswahl neuartiger Speichertechnologien. Übernommen von Referenz²³, wobei ein Teil der Kennwerte aus den Referenzen^{24,25} stammen.

Type	Volatile memory		Non-volatile memory		Emerging non-volatile memory			
	SRAM	DRAM	NOR-FLASH	NAND-FLASH	MRAM	PRAM	FRAM	RRAM
Cell elements	6T	1T1C	1T	1T	1(2)T1R	1T1R or 1D1R	1T1C	1T1R or 1D1R
Cell	Latch	Stack/trench capacitor	Floating gate/charge trap	Floating gate/charge trap	Magnetoresistance	Phase-change	Polarization-change	Resistance-change
Minimum cell size	140F ²	6F ²	10F ²	5F ²	20F ²	4.8(4)F ²	22F ²	4F ²
Write/erase time	0.3 ns/ 0.3 ns	<10 ns/ <10 ns	1 ms/ 10 ms	1 ms/ 0.1 ms	10 ns/ 10 ns	20 ns/ 50 ns	10 ns/ 10 ns	5 ns/5 ns
Endurance (cycles)	>3 × 10 ¹⁶	>3 × 10 ¹⁶	>10 ⁵	>10 ⁵	>3 × 10 ¹⁶	10 ⁸	10 ¹⁴	>10 ¹⁰
Application	Cache	Main memory	Storage	Storage	Storage	Storage	Storage	Storage/Main memory

1.4 Resistive Random Access Memory (OxRAM/RRAM)

Die in dieser Arbeit untersuchten Speicher gehören zu der Gruppe der resistiven Speicher, welche auf der Bewegung von Sauerstoffionen basieren, weshalb sie auch als OxRAM bezeichnet werden. Die Anwendung als resistive Direktzugriffsspeicher wird auch mit RRAM oder ReRAM abgekürzt, was für den englischen Begriff „Resistive Random Access Memory“ steht. Des Weiteren kann zusätzlich zwischen Filament- und Grenzflächen-basierten resistiven Speichern unterschieden werden.²⁶ Eine schematische Darstellung der beiden unterschiedlichen Mechanismen ist in Abbildung 1-3 dargestellt.

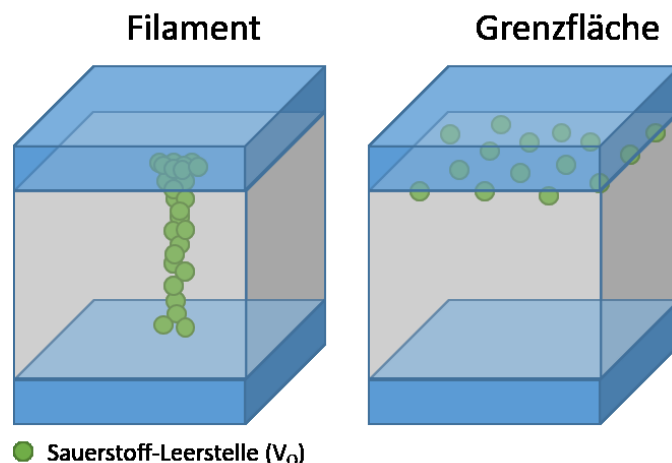


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung des (links) Filament-basierten und (rechts) des Grenzflächen-basierten RRAM.



Beide Mechanismen basieren auf der Bewegung geladener Teilchen, wobei zwischen Filament- und Grenzflächen-basierten resistiven Speichern unterschieden werden kann. Die in dieser Arbeit untersuchten resistiven Speicher gehören zu der Gruppe der Filament-basierten Speicher, wobei die Änderung des Widerstands der Zelle auf einer hohen lokalen Dichte an Sauerstoffleerstellen in Form eines Filaments beruht. Wenn das Filament beide Elektroden miteinander verbindet, wird dieser Zustand als der „Low Resistance State“ (LRS) bezeichnet. Durch Auflösung eines Teils des Filaments wird der Widerstand der Zelle wiederum in einen hochohmigeren Zustand versetzt, welcher als „High Resistance State“ (HRS) bezeichnet wird. Zur Erzeugung des Filaments wird ein sogenannter Formierschritt benötigt, welcher näher in Kapitel 1.4.1 beschrieben wird.

Bei dem zweiten Typ der Grenzflächen-basierten resistiven Speicher basiert die Änderung des Widerstands auf der lokalen Akkumulation von geladenen Teilchen, beispielsweise Sauerstoffleerstellen an einer Grenzfläche. Hierdurch wird die effektive Barriere für die Ladungsträgerinjektion reduziert, weshalb der Widerstand der Zelle sinkt. Der Mechanismus kann beispielsweise auf einem Dipolmoment oder auf zusätzlichen Defektzuständen, welche eine Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Barriere erhöhen, basieren.

Beide resistive Speicherarten können durch die Skalierung des Widerstandsniveaus mit der Speicherfläche voneinander unterschieden werden. So ist beispielsweise der LRS des Grenzflächen-basierten Typs von der Fläche abhängig und sinkt im Widerstand mit zunehmender Speicherfläche, wohingegen das Widerstandsniveau des Filament-basierten Typs weitestgehend flächenunabhängig ist.

1.4.1 Formierung - Electroforming

Eine resistive Speicherzelle besteht, wie bereits erwähnt, aus einer simplen MIM-Struktur. Die Nichtleiter-Schicht, sprich das Dielektrikum, ist im unformierten Zustand nichtleitend und führt zu einem hohen Widerstand der Speicherzelle. Ausgehend von einem stöchiometrischen Dielektrikum ist ein Formierschritt nötig, um ein leitfähiges Filament in der dielektrischen Schicht zu erzeugen. Hierzu wird eine Spannung über dem Dielektrikum angelegt und die Spannung soweit erhöht, bis ein dielektrischer Durchbruch erzeugt wird. Um einen harten dielektrischen Durchbruch zu verhindern, welcher eine nicht reversible, dauerhafte Zerstörung der Zelle zur Folge hätte, muss eine sogenannte Current Compliance (CC) angelegt werden, welche den maximal transportierten Strom durch die Zelle limitiert. So kann durch die Verwendung einer CC der Durchbruch auf einen sogenannten „Soft Breakdown“ reduziert werden, wodurch der dielektrische Durchbruch wieder umgekehrt werden kann. In

hochintegrierten Schaltkreisen wird die CC meist durch einen in Serie geschalteten Transistor bereitgestellt (1T-1R).

Die Formierspannung ist abhängig von mehreren Faktoren und skaliert beispielsweise mit der Dicke des Dielektrikums. Zudem können zu hohe Formierspannungen trotz Verwendung einer CC zu einem irreversiblen dielektrischen Durchbruch und dadurch zu einer Zerstörung der Zelle führen. Im Allgemeinen laufen verschiedene Prozesse während des Formierschritts auf stark lokalisiertem Raum und in sehr geringer Zeitspanne ab, weshalb eine atomare Messung des Ereignisses schwierig und die Gesamtheit des Prozesses bis heute nicht detailliert aufgelöst ist.

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass beim Anlegen eines ausreichend hohen Feldes die Formierung des Filaments zunächst an einer Stelle hoher Rauheit der Elektrode oder hoher Defektdichte stattfindet. Hierdurch ergibt sich eine lokale Feldüberhöhung, welche von einer erhöhten lokalen Stromdichte begleitet wird. Es kommt zu einer erhöhten lokalen Jouleschen Wärme, welche in Kombination mit der lokalen Feldüberhöhung eine Ionenbewegung induziert. Folglich werden Sauerstoffionen in Richtung der Anode verschoben und hinterlassen lokal Sauerstoffleerstellen bzw. -vakanz (V_O). Diese können als Defektzustände in der Bandlücke des Dielektrikums verstanden werden, welche als Akzeptoren für Ladungsträger fungieren können. Ist das Wachstum eines leitfähigen Filaments initiiert, so wird von der Bildung einer virtuellen Kathode gesprochen. Durch die beginnende Ausbildung eines leitfähigen Filaments in Form einer lokalen erhöhten Dichte an Sauerstoffleerstellen, werden die Effekte der lokalen Feldüberhöhung und Jouleschen Erwärmung noch verstärkt, was zu einem schnellen Fortschreiten des Wachstums des Filaments führt. Dieser Prozess kann im Nanosekunden, aber auch darunter stattfinden.⁸

Dadurch, dass die Filamentbildung präferiert an Orten hoher Defektdichten oder Rauigkeiten induziert wird, ist dies einer der Gründe für die in resistiven Speichern inhärente device-to-device Variation. Daher ist ein Ziel auf dem Forschungsgebiet der resistiven Speicher den Formierprozess zu umgehen oder stark zu reduzieren.

Je nach Art der Elektrode kann im Verlauf des Formierprozesses eine Einlagerung der Sauerstoffionen im Elektrodenmaterial stattfinden, diese können im späteren Schaltprozess wiederum als Sauerstoffreservoir für den Reset-Vorgang genutzt werden.²⁷ Dadurch wird davon ausgegangen, dass die Filamente im Reset-Prozess nahe der Grenzflächen, in denen der Sauerstoff eingelagert wird, wieder aufgelöst werden. In diesen Systemen wird der Schaltvorgang vornehmlich von dem angelegten Feld dominiert. Durch die Verschiebung von Sauerstoffionen aus ihren Gitterpositionen ergibt sich eine Änderung des Valenzzustands der

involvierten Spezies, weshalb diese Art von Speichern auch als „Valence Change Memory“ bezeichnet werden.

Handelt es sich um ein eher inertes Elektrodenmaterial, so wird davon ausgegangen, dass die Ionenbewegung weniger von dem elektrisch angelegten Feld bestimmt wird, sondern eher durch thermische Effekte. Hierzu zählen die sogenannten Soret Kräfte, welche zu einer Ionenbewegung entlang eines Temperaturgradienten führen. Ein weiterer thermischer Effekt basiert auf der Fick Diffusion, bei der eine Verschiebung eines Konzentrationsgradienten bei ausreichend hohen Temperaturen stattfindet. Diese Art von Speichern wird daher als „Thermochemical Memory“ bezeichnet, wobei davon ausgegangen wird, dass Filament-Auflösung und Wachstum in Reset- und Set-Prozess nicht präferiert an einer der Elektrodengrenzflächen stattfinden muss.²⁸

Ein derzeit in der Industrie verwendeter Ansatz zur Reduzierung der Formierspannung ist die Verwendung dünner dielektrischen Schichten, was die Wahrscheinlichkeit defekter Zellen erhöht und den Effekt von Rauigkeiten auf die device-to-device Variation weiter erhöht. Ein anderer Ansatz ist die Verwendung sogenannter „Scavenger“ Schichten, welche aus einem Metall mit zumeist hoher Affinität zu Sauerstoff bestehen. Hierbei wird diese Metallschicht auf die dielektrische Schicht abgeschieden, wobei bereits in diesem Prozess Sauerstoff aus der dielektrischen Schicht von dem Metall aufgenommen wird. Hierdurch entstehen Sauerstoffleerstellen an der Grenzfläche des Dielektrikums, welche die nötige Spannung für den späteren Formierprozess reduzieren. Allerdings ergibt sich durch diese Methode ein ungleichmäßiges Leerstellenprofil und zumeist ein Zwei-Schicht-System, was wiederum Einfluss auf das Schaltverhalten nimmt. Aufgrund der Möglichkeit der gezielten Einstellung des Sauerstoffgehalts mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie, ermöglicht diese die Untersuchung des isolierten Einflusses der Sauerstoffkonzentration auf das Schaltverhalten resistiver Speicherzellen sowie die Einstellung der Formierspannung.

1.4.2 Unterschiedliche Schaltmodi in resistiven Speichern

In resistiven Speichern kann zwischen verschiedenen Arten von Schaltmodi unterschieden werden. In den VCM-basierten und Feld-dominierten Schaltmodi wird typischerweise zwischen „Bipolar Resistive Switching“ (BRS) und „Complementary Resistive Switching“ (CRS) unterschieden. Beim BRS kann zudem, je nach Operationsrichtung, zwischen „counter figure-eightwise“ und „figure-eightwise“ unterschieden werden. Eine Übersicht dieser Schaltmodi ist in Abbildung 1-4 zusammengestellt.

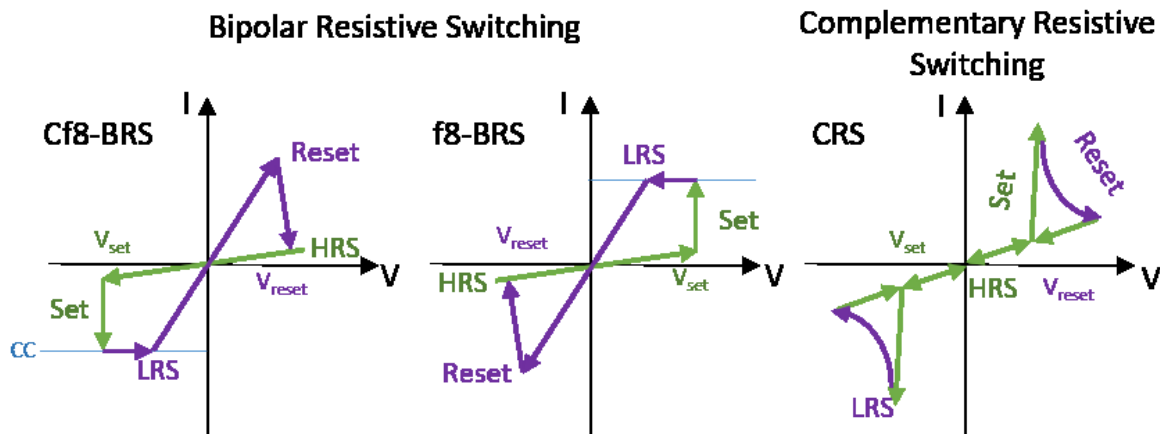


Abbildung 1-4: Schematische Strom-Spannungskurven der resistiven Schaltmodi des „Bipolar Resistive Switching“ (BRS) differenziert in „counter figure-eightwise“ (cf8) und „figure-eightwise“ (f8) und des „Complementary Resistive Switching“ (CRS).

Das BRS benötigt unterschiedliche Spannungsrichtungen für den Set- und Reset-Vorgang, während für das CRS beide Vorgänge nacheinander in der gleichen Spannungsrichtung und vor allem in beiden Spannungsrichtungen ablaufen können. CRS kann beispielsweise erreicht werden, wenn zwei resistive Speicherzellen, welche in cf8- und f8-BRS operiert werden hintereinander in Reihe geschaltet werden.^{29,30}

Zu den Temperatur-dominierten Schaltmodi gehören „Unipolar Resistive Switching“ (URS) und „Threshold Resistive Switching“ (TRS). Deren schematische Strom-Spannungs-Kennlinien sind schematisch in Abbildung 1-5 dargestellt. Beide treten zumeist in resistiven Speichern mit unreaktiven bzw. inerten Elektrodenmaterialien auf, wie beispielsweise Gold oder Platin. Für beide Schaltmodi finden Set- und Reset-vorgänge in beiden Spannungsrichtungen statt. Der bedeutende Unterschied ist, dass diese in URS in zwei aufeinanderfolgenden Zyklen durchlaufen werden, während Set- und Reset-Vorgang beim TRS während eines Zyklus durchlaufen werden können. Hierdurch eignet sich TRS nicht zur Speicherung von Informationen, was ebenso für CRS gilt. Diese Arten von Schaltmodi können jedoch als sogenannte Selector-Zellen genutzt werden.^{29,31–33} So können diese beispielsweise in Reihe von resistiven Speicher geschaltet werden und so Kriechströme vermeiden, da sie bei niedrigen Spannungen einen hohen Widerstand und bei erhöhten Spannungen einen niedrigen Widerstand besitzen.

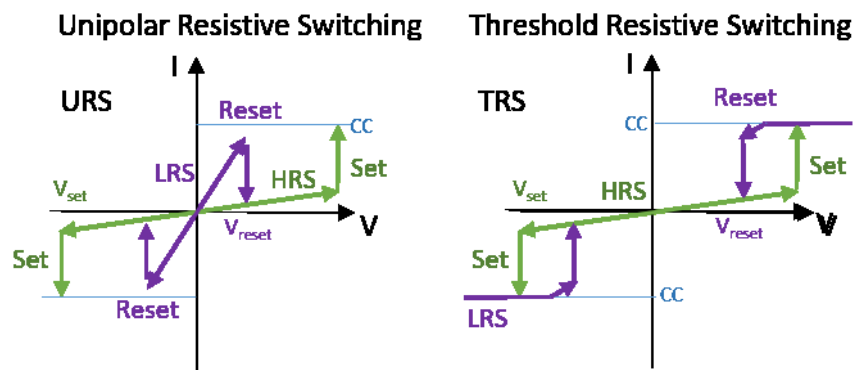


Abbildung 1-5: Schematische I-V-Kurven der Schaltmodi (links) „Unipolar Resistive Switching“ (URS) und (rechts) „Threshold Resistive Switching“ (TRS).

Obwohl verschiedene resistive Schaltmodi bereits in der Literatur identifiziert werden konnten und die Strom-Spannungs-Kurven Indizien über die zu Grunde liegende Prozesse liefern, wie beispielsweise in welche Richtung die Sauerstoffionen im Schaltprozess verschoben werden, so ist der genaue Schaltprozess bis heute nicht detailliert aufgeklärt. Beispielsweise ist bis dato nicht zweifelsfrei geklärt an welcher Stelle das Filament im Reset-Prozess aufgelöst wird, welche Form es besitzt oder wie genau es zusammengesetzt ist.

1.5 Offene Fragestellungen – Motivation der Arbeit

Das resistive Schalten ist ein Ereignis einer Vielzahl interagierender Prozesse, welche sich gegenseitig beeinflussen und zudem auf eine kurze Zeitspanne und eine geringe Fläche limitiert sind. Deshalb ist bis heute der genaue Mechanismus nicht allumfassend geklärt und bedarf weiterer Forschung, um das Verständnis des Schaltprozesses zu verbessern und um diesen gezielt steuern zu können.

Viele verschiedene Parameter haben Einfluss auf den Schaltprozess einer resistiven Speicherzelle. So kann beispielsweise die Elektrode aktiv am Schaltprozess teilnehmen, weshalb Materialeigenschaften wie Austrittsarbeit oder Affinität zu Sauerstoff der Elektrode den Schaltprozess beeinflussen. Ebenso wird die Rolle von Korngrenzen in resistiven Speichern kontrovers diskutiert. Sie werden als eine der Ursachen für die Variation von Zelle zu Zelle beschrieben.

Die inhärente Variabilität in den resistiven Speichern stellt ein Problem für die kommerzielle Anwendung dar. Durch Reduzierung der benötigten Formierspannung kann diese vermeintlich heruntergesetzt werden, was in dieser Arbeit mittels Defekt-Manipulation der dielektrischen

Schichten experimentell durchgeführt wurde. Bisher konnten Defekte nur mittels Dotierung oder Hilfe von „Scavenger“-Schichten in Schichten eingebracht werden. Durch das Wachstum der Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie kann der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Schaltverhalten isoliert untersucht werden und neue Informationen über den Schaltprozess liefern.

Wie bereits diskutiert, sind resistive Speicher interessant für neuartige Anwendungen. Hierhingehend müssen die Speicher jedoch unterschiedlichen Anforderungen entsprechen. So sollten beispielsweise resistive Speicher, welche in neuronalen Netzwerken eingesetzt werden sollen, über einen kontinuierlich veränderlichen Widerstand verfügen, welcher sowohl im Set- und Reset-Prozess der Plastizität von Synapsen entspricht.

Hingegen sind für einfach Speicheranwendungen abrupte Übergänge zwischen LRS und HRS mit genügend großem Widerstandsfenster ausreichend, um eine Information zu hinterlegen.

Hier ergibt sich die Fragestellung, wie diese beiden Systeme gezielt eingestellt und voneinander getrennt werden können.

Derzeit sind resistive Speicher noch nicht gut genug verstanden, weshalb eine breite kommerzielle Nutzung aktuell nicht möglich ist. Trotzdem ist es wichtig ihre Vorzüge und speziellen Charakteristika zu identifizieren, um weitere oder neue Anwendungsgebiete zu identifizieren, welche von bisherigen Speichertechnologien nicht versorgt werden können.

In dieser Arbeit werden daher verschiedene dielektrische System mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen untersucht und miteinander verglichen (siehe Kapitel 4.1, 4.2 und 4.3). Zudem wird neben der Einstellung des Sauerstoffgehalts eine neue Art der Defektmanipulation demonstriert. Diese beinhaltet das gezielte Einstellen von Korngrenzen, welche den Schaltprozess positiv beeinflussen, und kompatibel mit einer Vielzahl bereits existierender Methoden ist und somit neue Synergien bilden kann (siehe Kapitel 4.4).

Des Weiteren werden resistive Speicher als Datenträger in strahlungsintensiven Umgebungen untersucht und ihr Verhalten gegenüber ionisierender Schwerionen untersucht. Dadurch ergeben sich resistive Speicher als attraktive Kandidaten für wachsende Anwendungsgebiete wie beispielsweise der Raumfahrt (siehe Kapitel 4.5).

Zudem wird eine neue Methode demonstriert, welche mittels Transmissionselektronenmikroskopie und der Verwendung von kontaktierten resistiven Speichern in Form von elektronentransparenten Lamellen neue Aufschlüsse über den

resistiven Schaltvorgang auf atomarer Ebene liefern könnte, um offene Fragestellungen endgültig zu lösen (siehe Kapitel 4.6).

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der verwendeten Materialien sowie Abscheide- und Charakterisierungsmethoden, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, beschrieben. Zunächst werden in Kapitel 2.1 und 2.2 die verwendeten Übergangsmetalloxide und Elektrodenmaterialien eingeführt und beschrieben, welche in MIM-Strukturen als resistive Speicher untersucht wurden.

Anschließend werden in dem Kapitel 2.3 das Wachstum dünner Schichten mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie sowie Kathodenzerstäubung näher beschrieben, bevor in Kapitel 2.4 die verwendeten Charakterisierungsmethoden mittels Röntgenbeugung eingeführt werden. Abschließend werden in den Kapiteln 2.5 und 2.6 die Photoelektronenspektroskopie und die Raster-Transmissionselektronenmikroskopie näher behandelt.

2.1 Dielektrika - Übergangsmetalloxide

Als Dielektrika werden Nichtleiter oder schwach leitende Materialien bezeichnet, welche durch das Anlegen eines elektrischen Feldes polarisiert werden können. Dabei finden Dielektrika Anwendung in Kondensatoren, Transistoren, aber auch in Kabeln und Hochfrequenz- oder Hochspannungsbauteilen.

Wird ein elektrisches Feld an ein Dielektrikum angelegt, kann durch die nichtleitende Eigenschaft des Dielektrikums kein oder nur ein geringer Strom fließen. Stattdessen wird das angelegte Feld durch die lokale Verschiebung von Ladungen innerhalb des Materials kompensiert, was in der Ausbildung einer Polarisierung des Dielektrikums resultiert. Dabei werden positive Ladungen entlang der Feldrichtung ausgelenkt, während negative Ladungen entgegen der angelegten Feldrichtung verschoben werden, was gleichzeitig zu der Ausbildung eines internen elektrischen Feldes führt, welches dem von außen angelegten Feld entgegengerichtet ist.

Die elektrische Flussdichte (\vec{D}), welche auch als dielektrische Verschiebung bezeichnet wird, gibt die Dichte der elektrischen Feldlinien innerhalb eines angelegten Feldes an.

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1)$$

Wobei \vec{E} die Feldgröße des angelegten Feldes repräsentiert und ε die Permittivität, welche wiederum das Produkt der elektrischen Feldkonstante ε_0 und der relativen Permittivität ε_r ist:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (2)$$

Die Permittivität kann als Maß für die Durchlässigkeit eines Materials für elektrisch angelegt Felder angesehen werden, wobei die relative Permittivität materialspezifisch ist und auch von der angelegten Frequenz oder der Temperatur abhängig sein kann. Im englischen Sprachgebrauch wurde die relative Permittivität ursprünglich als „dielectric constant“ bezeichnet und mit κ abgekürzt. Allerdings ist die relative Permittivität wie bereits erwähnt keine Konstante, weshalb dieser Sprachgebrauch mittlerweile weniger Anwendung findet. Trotzdem ist diese Abkürzung noch in unterschiedlichen Begriffen, wie beispielsweise der Thematik der „High-k-Dielektrika“ verankert.

In Kapitel 2.1 werden folgend die in dieser Arbeit verwendeten Dielektrika, die Übergangsmetalloxide Hafniumoxid (Kapitel 2.1.1), Tantaloxid (Kapitel 2.1.2) und Yttriumoxid (Kapitel 2.1.3) behandelt und ihre charakteristischen Eigenschaften beschrieben.

2.1.1 Hafniumoxid

Hafniumoxid gehört zu der Gruppe der Übergangsmetalloxide und liegt bei Raumtemperatur als weißliches, mikrokristallines Pulver vor. Die typische Struktur von stöchiometrischem Hafniumdioxid mit der Strukturformel HfO_2 ist monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterparameter betragen $a = 5.1187 \text{ \AA}$, $b = 5.1693 \text{ \AA}$, $c = 5.297 \text{ \AA}$ und einem nicht rechten Winkel von $\beta = 99.18^\circ$ (Referenz: ICDD 00-034-0104). Grundlegend ist stöchiometrisches Hafniumoxid ein transparenter Nichtleiter mit einer Permittivität zwischen 16 und 25 und einer Bandlücke von $\sim 5,7 \text{ eV}$.^{34–36} Es ist ein transparentes oxidisches Material mit einer Dichte von $9,7 \text{ g/cm}^3$ und einem hohen Schmelz- und Siedepunkt von $\sim 2760^\circ\text{C}$ bzw. $\sim 5400^\circ\text{C}$.

Im Zuge der Skalierung von Feldeffekttransistoren jenseits von 45 nm findet Hafniumoxid seit 2007³⁷ Einsatz als Gate-Dielektrikum aufgrund seiner höheren Permittivität verglichen mit dem bis dahin verwendeten Siliziumdioxid. Hierdurch ist Hafniumoxid „Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor“-kompatibel (CMOS), was eine wichtige Triebkraft für die Untersuchung von Hafniumoxid als neuartige Speichertechnologie darstellt.

Bei Atmosphärendruck existieren drei polymorphe Kristallstrukturen von Hafniumoxid, welche bei unterschiedlichen Temperaturen thermodynamisch stabil sind.

Diese sind das bereits erwähnte monokline Hafniumoxid ($m\text{-HfO}_2$ - $P2_1/c$), welches die stabile Form bei niedrigen Temperaturen darstellt; das tetragonale Hafniumoxid ($t\text{-HfO}_2$ - $P4_2/nmc$), wozu ein Phasenübergang bei Temperaturen ab 2000 K stattfindet; und das kubische Hafniumoxid ($c\text{-HfO}_2$ - $Fm\bar{3}m$), welches die stabile Form von Hafniumoxid bei Temperaturen über 2870 K repräsentiert.^{38,39} Die Einheitszellen und die zugehörigen Brillouin-Zonen der unterschiedlichen Kristallstrukturen sind in Abbildung 2-1 zusammengefasst.

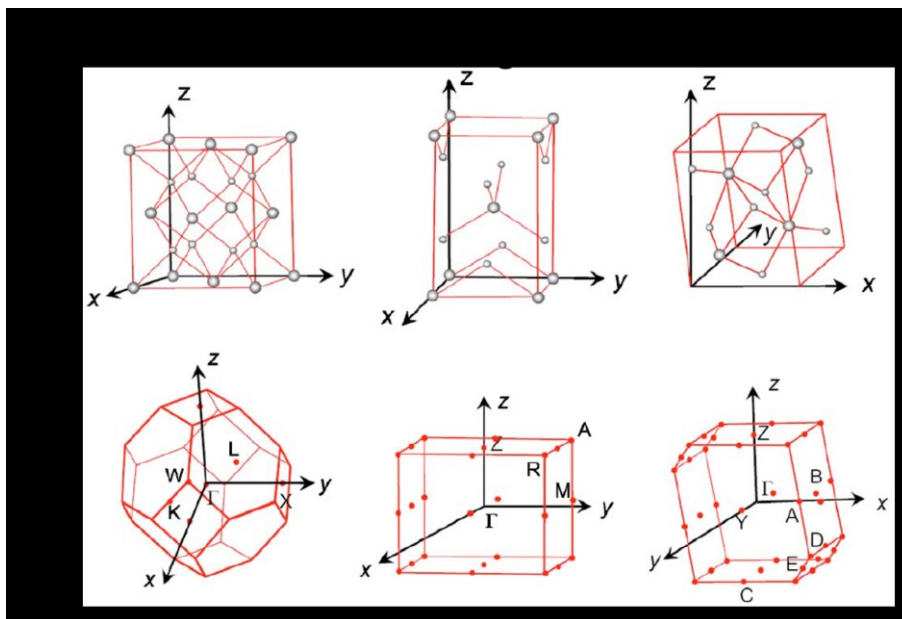


Abbildung 2-1: Darstellung der Einheitszellen und zugehörigen Brillouin-Zonen aller isobar vorkommenden Kristallstrukturen von Hafniumoxid. Übernommen und bearbeitet von Referenz³⁹.

Zudem sind weitere Kristallphasen mittels Variation des Drucks zugänglich. Bei hohen Drücken von 4,3 und 12 GPa findet ein Übergang von der monoklinen zu orthorhombischen Phasen ($Pbcm$ und $Pnma$) statt.^{40,41} Eine orthorhombische Phase kann zudem in Dünnschichten durch Anwendung von Elektrodenmaterialien, welche Stress auf die deponierten Hafniumoxidschichten auswirken, induziert werden. Durch die nicht zentrosymmetrische Struktur der orthorhombischen Phase ($Pca2_1$)^{42,43} sind ferroelektrische Eigenschaften zugänglich, welche für verschiedene Anwendungen, wie beispielsweise in ferroelektrischen Speichern, derzeit intensiv untersucht werden.

2.1.2 Tantaloxid

Tantaloxid gehört ebenfalls zu der Gruppe der Übergangsmetalloxide und liegt natürlicherweise in den Formen Tantal(II)-Oxid (TaO), Tantal(IV)-Oxid (TaO_2) und Tantal(V)-Oxid (Ta_2O_5) vor.

Ta_2O_5 wird auch als Tantalpentoxid oder Ditantalpentaoxid bezeichnet und ist ein weißer, geruchsloser Feststoff mit einer Dichte von $8,2 \text{ g/cm}^3$ und einem hohen Schmelzpunkt von 1872°C . Durch seine hohe Permittivität, welche je nach Depositionsverfahren in dem Bereich zwischen 24 und 28 variiert,⁴⁴ zählt Ta_2O_5 ebenfalls zu der Gruppe der High-K-Dielektrika und findet Anwendung in Kondensatoren in „Dynamic Random Access Memory“ (DRAM) und ist somit ebenfalls CMOS-kompatibel.^{45,46} Die Kristallstruktur ist orthorhombisch mit mehreren polymorphen Niedrig- (L- und β - Ta_2O_5)^{47,48} und Hochtemperatur-Phasen (H- und α - Ta_2O_5)⁴⁹, welche reversibel ineinander überführt werden können.⁵⁰ Dünnschichtdepositionen von Tantaloxid bei 300°C resultieren zumeist in amorphen Schichten, was auf eine hohe Kristallisierungstemperatur des Tantaloxids schließen lässt. Schichten, welche bei Temperaturen von 500°C abgeschieden wurden, zeigen eine polykristalline Mischung aus TaO_2 und Ta_2O_5 .⁵¹

Die optischen Eigenschaften zeichnen sich durch eine hohe Bandlücke von 3,8 bis 5,3 eV aus und führen zu einer hohen Transparenz in einem breiten Wellenlängenbereich.^{51–53} Durch seinen hohen Brechungsindex und hohe Transparenz findet es zudem Anwendung in der optischen Beschichtungstechnologie.

Bereits seit 2013 werden TaO_x -RRAM auf kommerzieller Basis von „Panasonics Semiconductor Solutions“ in Massenproduktion hergestellt und finden Anwendung in stromsparender Verbraucherelektronik. Seit 2017 wird zusammen mit der „United Microelectronics Corporation“ an der Integration von RRAM basierend auf TaO_x im 40 nm geforscht und gearbeitet.⁵⁴

2.1.3 Yttriumoxid

Im Gegensatz zu Hafnium- und Tantaloxid wurde Yttriumoxid in resistiven Speicheranwendungen bisher kaum untersucht.⁵⁵ Yttriumoxid hat die Strukturformel Y_2O_3 und wird daher auch als Yttriums Sesquioxid bezeichnet. Yttriumoxid ist ein weißliches Pulver und besitzt einen hohen Schmelzpunkt von 2410°C und einen Siedepunkt von 4300°C . Die Dichte von Yttriumoxid beträgt $5,01 \text{ g/cm}^3$.

Yttriumoxid findet Anwendung als Ausgangsstoff zur Stabilisierung von Y:ZrO_2 , was als Sauerstoffionenleiter in Lambda-Sonden verwendet wird. Zudem ist es Ausgangsstoff für den bekannten Hochtemperatursupraleiter Yttrium-Barium-Kupferoxid (YBCO).

Dünnschichten aus Yttriumoxid wurden neben Hafnium- und Tantaloxid ebenfalls als Ersatz von Siliziumoxid als Gate-Dielektrikum untersucht.⁵⁶ Im Zuge dieser Untersuchungen wurden verschiedene Routen der Atomlagenabscheidung („Atomic Layer Deposition“ – ALD) etabliert. Dünnschichten aus Yttriumoxid kristallisieren präferiert in der kubischen Kristallstruktur mit der Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$ mit dem Gitterparameter $a=10,6 \text{ \AA}$ (PDF 00-041-1105).

Die optische Bandlücke beträgt je nach Depositionsmethode zwischen 5,5 und 6,2 eV^{57–59} und ist mit einer hohen Transparenz im IR- und UV-Bereich elektromagnetischer Strahlung verbunden. Zudem besitzt Yttriumoxid einen hohen Brechungsindex von etwa 1,93, was es für optische Beschichtungen interessant macht.

Entgegen Hafnium und Tantal ist für Yttrium nur ein einziger Valenzzustand von +3 bekannt. Dies führt zu einer hohen Defektdichte im Anionengitter des Yttriumoxids, was es besonders interessant hinsichtlich resistiver Speicherzellen macht. Eine detailliertere Motivation der Verwendung von Yttriumoxid in resistiven Speichern wird in Kapitel 4.2.1 formuliert.

2.2 Elektroden

Ein Vorzug resistiver Speicherzellen ist ihre simple Metall-Nichtleiter-Metall-Struktur („Metal-Insulator-Metal“ – MIM), wodurch sie durch Verwendung einer geringen Anzahl von Lithographie-Masken im sogenannten „Back-End-Of-Line“-Prozess (BEOL) in bereits etablierten Technologien implementiert werden können. Im vorherigen Kapitel 2.1 wurden bereits die in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetalloxide vorgestellt, weshalb in diesem Kapitel die verwendeten Elektrodenmaterialien ebenfalls kurz eingeführt werden sollen.

Hierbei wurde das in Kapitel 2.2.1 beschriebene Platin generell als sogenannte „Top-Elektrode“ (TE) und das in Kapitel 2.2.2 beschriebene Titannitrid generell als „Back-Elektrode“ (BE) verwendet.

Die Elektrodenkombination wurde wie beschrieben gewählt, da Titannitrid ein typisch verwendetes Elektrodenmaterial in der Siliziumtechnologie darstellt und Platin eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt, sich katalytisch gegenüber Sauerstoff verhält und ein hohes Auslesefenster der geschriebenen Informationen erlaubt.

2.2.1 Platin

Platin ist ein chemisches Element mit der Ordnungszahl 78, gehört zu der Gruppe der Übergangsmetalle und besitzt ein grau-weißliches Erscheinungsbild. Die Dichte von Platin beträgt $21,45 \text{ g/cm}^3$. Schmelz- und Siedepunkt von Platin liegen bei $1768,3$ bzw. 3825°C .

Platin findet eine Vielzahl an Anwendungen aufgrund seiner chemischen und optischen Eigenschaften. So wird es aufgrund seines optischen Erscheinungsbild und seiner Seltenheit vielfach in der Schmuckindustrie verwendet. Aufgrund seiner katalytischen Eigenschaft gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff, findet es Anwendung als Katalysator in einer Vielzahl verschiedener Prozesse, wie in der Automobil- oder der chemischen Industrie. Platin ist ein weiches und duktilen Material, sogar duktiler als Kupfer oder Gold, allerdings nicht so gut formbar.

Bei erhöhten Temperaturen über 400°C können sich Platinoxide (PtO_2 und PtO) ausbilden, welche jedoch unterhalb dieser Temperatur thermodynamisch nicht stabil sind und somit wieder in Platin und Sauerstoff zerfallen. Aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit wird es zu der Gruppe der Edelmetalle gezählt. Diese führt ebenfalls zu einer Resistenz gegenüber einer Vielzahl an Säuren. Eine der wenigen Säuren, welche Platin auflösen kann ist Königswasser, wobei H_2PtCl_6 gebildet wird.⁶⁰ Dies führt zu Problematiken bei der Strukturierung in etablierten CMOS-Prozessen, wobei es vermeintlich Anwendung in den kommerziell erhältlichen RRAM von Panasonic findet.⁵⁴

Platin kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur mit der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, mit dem Gitterparameter $a=3,923 \text{ \AA}$. Die Elektronenkonfiguration von Platin ist $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ und es besitzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit von $9,48 \cdot 10^6 \text{ A/Vm (S/m)}$.⁶¹ Platin kann Valenzzustände zwischen -3 und +6 annehmen, wobei die Valenzen +2 und +4 am häufigsten auftreten.

2.2.2 Titannitrid

Titannitrid ist ein keramisches Material, welches sich durch eine hohe Härte und eine gute elektrische Leitfähigkeit auszeichnet. Es ist vergleichsweise unreaktiv, biokompatibel und besitzt eine geringe Dichte von $5,2 \text{ g/cm}^3$, weshalb die meisten seiner bekanntesten Anwendungen in medizinischen Implantaten und Schutzbeschichtungen liegen. TiN besitzt einen hohen Schmelzpunkt von 2930°C und einen goldenen Schein. Es kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur mit der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ und dem Gitterparameter $a=4,24 \text{ \AA}$.

Für Einkristalle von TiN wurde ein spezifischer Widerstand von $11,07 \mu\Omega\text{cm}$ berichtet.⁶² Durch seine gute elektrische Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit wurde es als Gate-Elektrode in Feldeffekttransistoren implementiert und zeigt eine gute Kompatibilität für das Dielektrikum Hafniumoxid, wodurch für dieses Material eine CMOS-Kompatibilität voll etabliert ist. Durch seine Eigenschaften als Diffusionsbarriere, verhindert es zudem die Vermischung von typischen Metalllagen wie Aluminium und Wolfram mit dem Siliziumsubstrat oder Siliziumoxid für Temperaturen bis 700°C .⁶³

Andererseits wurden Korngrenzen und Stickstoffleerstellen mit Sauerstoffaustausch im resistiven Schaltvorgang berichtet, wobei sich TiON ausbilden kann und TiN somit als Sauerstoffreservoir für den Schaltprozess dient und aktiv am Schaltprozess teilnimmt.⁶⁴

2.3 Dünnschichtwachstum

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Abscheidemethoden und Wachstumsmodi eingeführt und beschrieben. Dabei wird in Kapitel 2.3.1 zunächst die reaktive Molekularstrahlepitaxie (RMBE) beschrieben, welche zumeist für das Wachstum der Elektrode auf dem Substrat und der darauffolgenden Dielektrika-Schicht verwendet wurde. Anschließend wird in Kapitel 2.3.2 die Funktionsweise des DC-Sputterns kurz umschrieben, welche für die Abscheidung der „Top Elektrode“ (TE) verwendet wurde. In Kapitel 2.3.3 werden die verschiedenen möglichen Wachstumsmodi umschrieben, welche im Dünnschichtwachstum auftreten können. Abschließend wird in Kapitel 2.3.4 die Identifikationsmöglichkeit der unterschiedlichen Wachstumsmodi mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion beschrieben.

2.3.1 Reaktive Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) ist eine Ultrahochvakuum-basierte physikalische Gasphasenabscheidung und basiert auf dem Prinzip des thermischen Verdampfens. Die abzuscheidenden Materialien werden dabei mit Hilfe der lokalen Einwirkung einer hohen Anzahl hochenergetischer Elektronen von der festen zur gasförmigen Phase überführt. Die Elektronen werden durch eine sogenannte Elektronenkanone für den Prozess bereitgestellt und mit Hilfe eines Feldes und der Führung durch ein Magnetfeld auf das Material in sogenannten Evaporationstiegeln gerichtet. Durch die Wechselwirkung des Target-Materials mit den Elektronen wird das Material lokal erhitzt und in die Gasphase überführt. Durch den

geringen vorherrschenden Basisdruck von $\sim 10^{-9}$ mbar in der Vakuumkammer wird zudem die benötigte Energie und somit benötigte Temperatur für die Evaporation verringert und gleichzeitig die Anzahl der Stöße mit Rest-Gas in der Kammer reduziert und somit die effektive freie Weglänge der evaporierten Spezies erhöht.

Die Molekularstrahlepitaxie dient zur Abscheidung von geordneten Schichten mit niedrigen Rauigkeiten und zeichnet sich durch die hervorragende Fertigkeit der Abscheidung epitaktischer bzw. einkristalliner Schichten aus. Die grundlegende Funktionsweise der Molekularstrahlepitaxie wurde bereits 1958 berichtet,⁶⁵ während die erste Anlage um 1968 von Arthur und Cho demonstriert werden konnte.⁶⁶

Prinzipiell können mittels Molekularstrahlepitaxie Halbleiter, Metalle, Oxide als auch organische Materialien verdampft werden, wobei je nach Material unterschiedliche Vorkehrungen, wie Wahl der verwendeten Tiegel, angelegte Beschleunigungsspannung oder dissipierter Gesamtenergie, sinnvoll getroffen werden müssen. Im Allgemeinen kann die Co-Evaporation verschiedener Materialien mittels Molekularstrahlepitaxie auf zwei unterschiedlichen Arten durchgeführt werden. Im ersten Fall kann die Co-Deposition verschiedener Materialien durch eine sukzessive Abscheidung von Schicht auf Schicht mit Hilfe eines oder mehrerer Shutter verwirklicht wird. Im zweiten Fall und gleichzeitig die in dieser Arbeit verwendete Art der Molekularstrahlepitaxie, kann die Co-Evaporation durch die simultane Steuerung mehrerer Quellen durchgeführt werden.

Die schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Anlage ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Das dargestellte System ist eine Zweikammer-UHV-Anlage mit einer Haupt- und einer Ladekammer (Loadlock). Die Loadlock-Kammer stellt ein verträgliches Vorvakuum für den Proben transfer in die Hauptkammer zur Verfügung. Zudem ermögliche sie den Transfer zu einem mobilen Vakuumsystem, welches den Transport der hergestellten Schichten zu anderen Messinstrumenten ohne Brechen des Vakuums erlaubt. Das Vakuum in den Kammern wird jeweils durch eine Turbopumpe in Reihe mit jeweils einer Vorvakuum Pumpe gewährleistet.

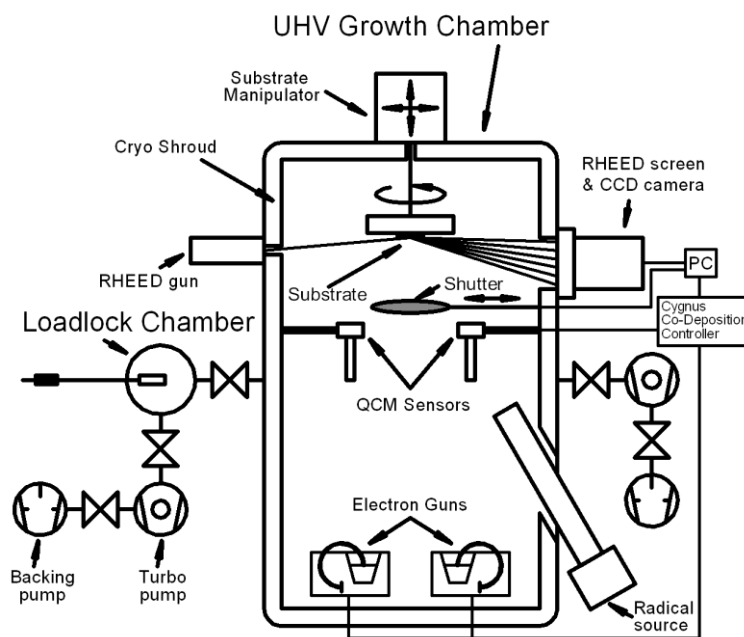


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten reaktiven Molekularstrahlepitaxie-Anlage übernommen von Buckow *et al.*⁶⁷

Drei Quarzkristall-Mikrowaagen (QCM) mit angebrachten Kollimatoren in Kombination mit einem „Cygnus-Controller“ dienen der Detektion und Steuerung der atomaren bzw. molekularen Flux von bis zu drei Quellen zur gleichen Zeit.

Der Substratmanipulator dient der Aufnahme, Rotation und Aufheizung des zur Abscheidung ausgewählten Substrats. In der verwendeten Kammer kann eine Substrattemperatur zwischen 900 bis 1000°C angesteuert werden, bei gleichzeitiger Rotation des Substratmanipulators.

Ein Aufbau zur Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion („reflection high-energy diffraction – RHEED) besteht aus einer Elektronenkanone mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV und einem fluoreszierenden Schirm mit zugehöriger Kamera, welcher der Aufzeichnung und Identifikation des Schichtwachstums dient (siehe ebenfalls Kapitel 2.3.4).

Die Radikalquellen basieren auf Radiofrequenz-aktiviertem Plasma und können Sauerstoff- oder Stickstoffradikale im Abscheidungsprozess bereitstellen und so die Herstellung von Oxid- oder Nitrid-Schichten ermöglichen. Durch die Verwendung dieses Bauteils kann die dargestellte MBE als eine sogenannte reaktive Molekularstrahlepitaxie-Anlage bezeichnet werden. Die Radikalquellen erlauben eine gezielte Kontrolle der Oxidationsbedingungen und

des Stickstoffgehalts in den abgeschiedenen Schichten, was eine wichtige Grundlage der hier demonstrierten Arbeit darstellt (siehe beispielsweise Kapitel 4.1, Kapitel 4.2 oder Kapitel 4.3).

2.3.2 DC-Sputtern

Sputtern wird auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet. Bei der Kathodenzerstäubung wird beispielsweise ein Metalltarget, in dieser Arbeit Platin und Gold, durch hochenergetische Argon-Ionen zerstäubt und so auf ein Substrat abgeschieden.

Eine schematische Darstellung des Sputtervorgangs ist in Abbildung 2-3 dargestellt.

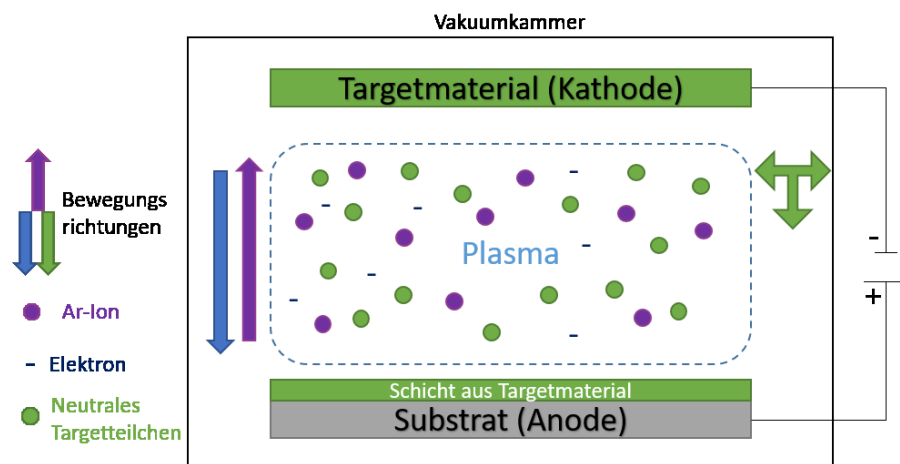


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Kathodenzerstäubung. Ein hohes angelegtes elektrisches Feld führt zu der Beschleunigung von Elektronen in Richtung der Anode und bedingt die Ionisation von Argon, wodurch ein stationäres Plasma erzeugt werden kann. Die Argon-Ionen werden in Richtung der Kathode beschleunigt und zerstäuben diese, was zu der gleichmäßigen Abscheidung des Targetmaterials führt.

In einer Vakuumkammer wird zumeist ein Restgas bestehend aus Argon auf einen Druck von $\sim 10^{-3}$ mbar abgesenkt. Anschließend werden durch ein hohes angelegtes Feld zwischen Anode (Substrat) und Kathode (Targetmaterial) Elektronen in Richtung der Anode beschleunigt und ionisieren das Restgas, wodurch ein Plasma gezündet wird. Dabei werden die positiv geladenen Argon-Ionen auf das Targetmaterial gerichtet beschleunigt und zerstäuben dieses, wodurch sich neutrale Targetmaterial-Teilchen ungerichtet in der

gesamten Kammer verteilen und ebenfalls einen gleichmäßigen Film auf dem Substrat erzeugen.

Neben den neutralen Teilchen können ebenfalls Sekundärelektronen durch den Stoßprozess entstehen, welche wiederum in Richtung der Anode beschleunigt werden und weiteres Argon ionisieren können, was unter geeigneten Bedingungen zu der gewünschten Bildung eines stationären Plasmas führt und so den Prozess der Kathodenzerstäubung kontinuierlich fortführt bis das angelegte elektrische Feld abgeschaltet wird.

2.3.3 Schichtwachstum + Wachstumsmodi

Während des Prozesses der Dünnschichtabscheidungen können verschiedene Prozesse simultan auftreten. Eine Veranschaulichung der möglichen Prozesse ist in Abbildung 2-4 zusammengefasst.

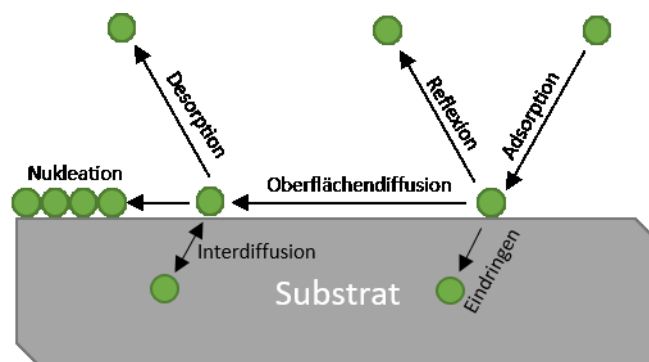


Abbildung 2-4: Modellhafte Visualisierung unterschiedlicher möglicher Prozesse während der Dünnschichtabscheidung.

Findet beispielsweise eine Abscheidung einer Gasphase auf einem Substrat statt, so kann das auftreffende Atom, je nach kinetischer Energie, an der Oberfläche adsorbieren, in das Substrat eindringen oder reflektiert werden. Bei niedriger kinetischer Energie steigt die Wahrscheinlichkeit der Adsorption.

Adsorbiert ein Teilchen, so wird dieses zunächst lediglich durch Van-der-Waals Kräfte an der Oberfläche gebunden, was als Physisorption bezeichnet wird. Bildet sich eine chemische Verbindung zu dem Substrat und dem adsorbierten Teilchen aus, so wird dies als

Chemisorption bezeichnet. Die Chemisorption zeichnet sich daher durch eine höhere Bindungsenergie zu dem Substrat aus.

Ist die bereitgestellte thermische Energie während der Deposition ausreichend, ist eine Oberflächendiffusion der adsorbierten Teilchen möglich. Je nach vorhandener Energie, wie beispielsweise bereitgestellt durch ein geheiztes Substrat oder die Kollision mit anderen Teilchen, kann das adsorbierte Teilchen desorbieren und wieder in die Gasphase übergehen oder auch in das Substrat eindiffundieren und einen Gitterplatz oder Zwischengitterplatz im Substrat einnehmen.

Findet lokal eine Anlagerung einer Vielzahl an abgeschiedenen Teilchen statt, wird dies als Nukleation bezeichnet. Die treibende Kraft der Nukleation ist eine Reduktion der Gesamtenergie des Systems, wobei die Bildung der Oberfläche oder von Grenzflächen meist mit Energiekosten für das Gesamtsystem verbunden ist und eine Zunahme des Volumens mit einem Energiegewinn. Da bei der homogenen Keimbildung eine quadratische Abhängigkeit der Oberfläche einer kubischen Abhängigkeit des Volumens gegenübersteht, kann ein kritischer Nukleationskeimradius beschrieben werden. Dieser definiert bis zu welchem Keimradius dem System Energie zugeführt werden muss und ab welchem es energetisch nicht mehr günstig ist, dass der Keim an Größe verliert, sondern ein Wachstum des Keims weiter abläuft ohne weitere hinzugeführte Energie zu benötigen.

Wird im Fall der heterogenen Keimbildung die Grenzflächenenergie berücksichtigt und die Verspannungsenergie vernachlässigt, kann das Schichtwachstum auch als Gleichgewicht aus Oberflächen- und Grenzflächenenergien ausgedrückt werden:

$$\gamma_{\text{Substrat}} \leftrightarrow \gamma_{\text{Film}} + \gamma_{\text{Grenzfläche}} \quad (3)$$

Je nach den jeweiligen Verhältnissen der Energiekosten der Grenz- und Oberflächen zueinander, ergeben sich drei mögliche Schichtwachstumsmodi zwischen denen differenziert werden kann (siehe Abbildung 2-5).⁶⁸

1. 2D Frank-Van-der-Merwe-Wachstum^{69,70} ($\gamma_{\text{Substrat}} \geq \gamma_{\text{Film}} + \gamma_{\text{Grenzfläche}}$): Die Bildung des Films und der Grenzfläche zwischen Substrat und Film ist energetisch favorisiert und resultiert in der kompletten Benetzung des Substrats und der Ausbildung eines gleichmäßigen Schichtwachstums.

2. 3D Vollmer-Weber-Wachstum⁷¹ ($\gamma_{\text{Substrat}} < \gamma_{\text{Film}} + \gamma_{\text{Grenzfläche}}$): In diesem Fall ist die Bildung von 3D-Inseln energetisch begünstigt. Diese Art von Wachstum wird zumeist begünstigt, wenn die thermische Energie nicht ausreicht um eine Oberflächendiffusion der eintreffenden Spezies zu ermöglichen.
3. 2D + 3D Stranski-Krastanow-Wachstum⁷² ($\gamma_{\text{Substrat}} \geq \gamma_{\text{Film}} + \gamma_{\text{Grenzfläche}}$) dann ($\gamma_{\text{Substrat}} < \gamma_{\text{Film}} + \gamma_{\text{Grenzfläche}}$): Nach der zunächst kompletten und energetisch begünstigten Benetzung des Substrats ist das weitere gleichmäßige Wachstum der Schicht auf einem Film aus dem gleichen Material energetisch unbegünstigt und resultiert anschließend in der Bildung eines Insel-Wachstums.

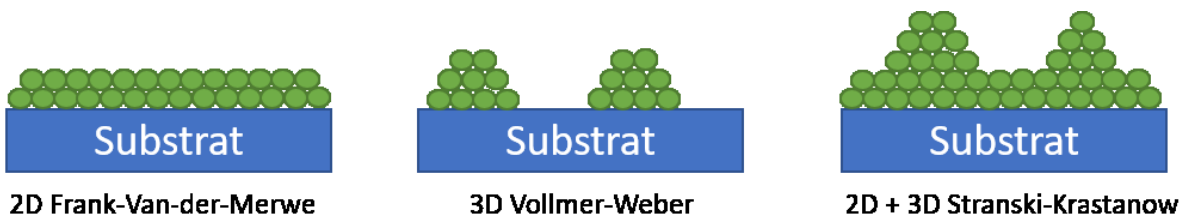


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Arten des Schichtwachstums. Links: 2-dimensionales, Lage-auf-Lage-Schichtwachstum (Frank-Van-der-Merwe-Schichtwachstum); Mitte: 3-dimensionales Inselwachstum auch bezeichnet als Vollmer-Weber-Schichtwachstum; Rechts: Kombination aus 2- und 3-dimensionalem Schichtwachstum, genannt Stranski-Krastanow-Schichtwachstum.

Neben den unterschiedlichen Arten des Schichtwachstums können dünne Schichten auf Grundlage ihrer Struktur und Nah- bzw. Fernordnung weiter klassifiziert werden.

Im Allgemeinen kann zwischen amorphen, polykristallinen, texturierten und epitaktischen Kristallsystemen unterschieden werden, wobei texturierte Systeme je nach Definition auch als epitaktisch oder mit epitaktischer Relation zur darunterliegenden Schicht bezeichnet werden können.

In amorphen Systemen existiert idealerweise lediglich eine Nahordnung der Atome, ohne existente Körner oder Korngrenzen. Zudem ist keine Fernordnung vorhanden.

In polykristallinen Systemen herrscht eine Fernordnung innerhalb einzelner Kristallkörner. In der Schicht existiert hierbei eine zufällige Verteilung und Orientierung der Kristallkörner zueinander ohne definierte Vorzugsrichtungen zu dem verwendeten Substrat.

In texturierten Systemen herrscht neben der Fernordnung innerhalb einzelner Kristallkörner eine oder mehrere bevorzugte Wachstumsorientierungen meist auch in Relation zu dem verwendeten Substrat und dessen Kristallorientierung.

In epitaktischen Systemen herrscht neben der Fernordnung eine klare Orientierung der einzelnen Körner und des verwendeten Substrats zueinander mit gegebenenfalls nur einer dominanten Orientierung (Einkristall).

2.3.4 RHEED

Rückschlüsse auf die zuvor vorgestellten Wachstumsmodi können mit Hilfe von Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion während des Wachstums gezogen werden. Die englische Bezeichnung dieses Vorgangs lautet „Reflection High-Energy Electron Diffraction“ und wird typischerweise mit „RHEED“ abgekürzt. Ein exemplarischer Aufbau eines RHEED-Systems ist in Abbildung 2-6 dargestellt.

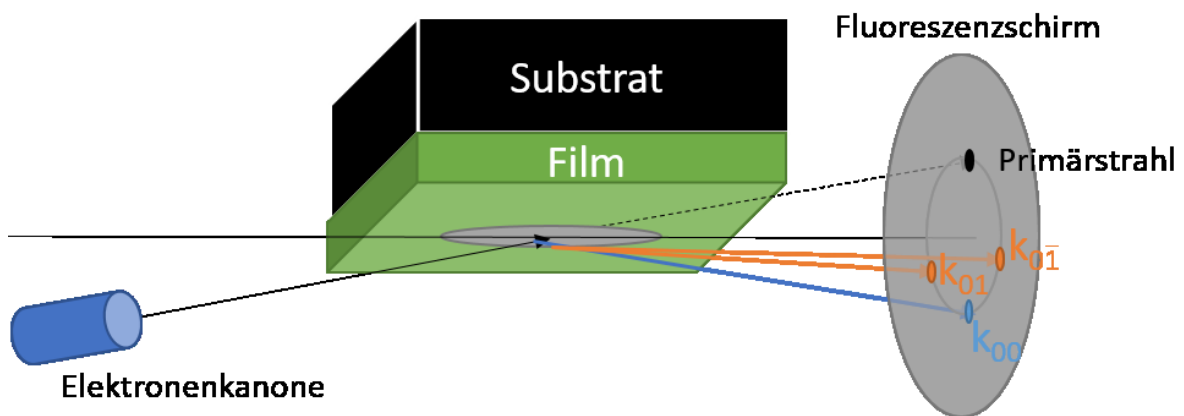


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines RHEED-Systems. Eine Elektronenkanone emittiert Elektronen hoher Energien unter niedrigem Winkel auf die Probenoberfläche. Die gebeugten Elektronen werden mit Hilfe des Fluoreszenzschirms abgebildet und anschließend mit Hilfe einer Kamera aufgenommen und geben Aufschluss über verschiedene Charakteristika des Schichtwachstums.

Dabei werden Elektronen unter einem niedrigen Winkel mit Hilfe einer Elektronenkanone auf die Probenoberfläche emittiert. Die Beschleunigungsspannung einer Elektronenkanone beträgt hierbei typischerweise zwischen 20 und 50 kV. Die Elektronen werden anschließend an der Probenoberfläche gebeugt und treffen dann auf einen Fluoreszenzschirm. Die Wechselwirkung zwischen Fluoreszenzschirm und Elektronen ergibt ein Beugungsmuster, welches mit Hilfe einer Kamera aufgenommen werden kann.⁷³

Mit Hilfe von RHEED kann eine Vielzahl an Informationen während des Wachstumsprozesses extrahiert werden. So können Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit, den Wachstumsmodus, die Gitterkonstante sowie die Wachstumsgeschwindigkeit gewonnen werden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit kann aus dem Verlauf der Intensität der Beugungspeaks bei gleichzeitiger Kenntnis der Einheitszelle des Materials bestimmt werden. So ist die Intensität maximal, sobald eine Schicht komplett vervollständigt ist und minimal, wenn eine Schicht zur Hälfte abgeschieden ist. Zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit ist allerdings ein Schicht-für-Schicht-Wachstum mit glatter Oberfläche präferiert. Die Gitterkonstante kann aus den Abständen der Beugungspeaks untereinander bestimmt werden. Der Wachstumsmodus bzw. die Oberflächenbeschaffenheit der Dünnschicht kann aus dem Muster der Beugungspeaks auf dem Fluoreszenzschirm abgeleitet werden. In Abbildung 2-7 sind ein paar typische Beispiele von RHEED-Beugungsmustern aufgeführt.

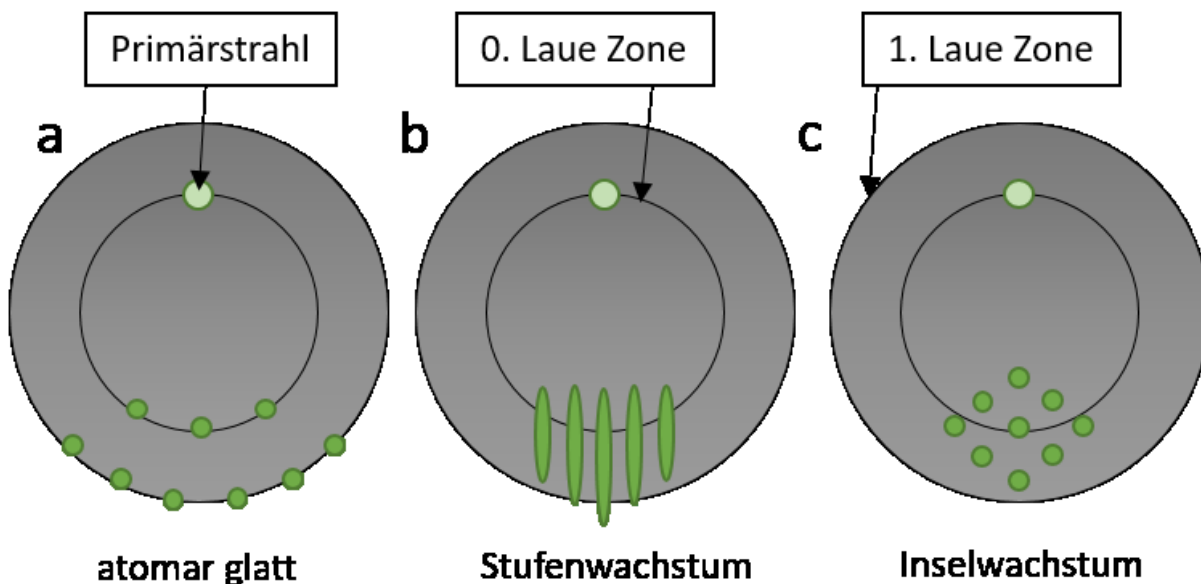


Abbildung 2-7: RHEED-Beugungsmuster für (a) eine atomar glatte Oberfläche; (b) eine Oberfläche mit Stufen, auch repräsentativ für Stufenwachstum (Schicht-auf-Schicht-Wachstum); (c) eine Oberfläche hoher Rauigkeit durch Inselwachstum.

Für eine ideale und atomar glatte Oberfläche, wie sie in dem vorherigen Kapitel erwähnten Frank-Van-der-Merwe-Wachstum auftreten können, ergeben sich scharfe, punktförmige Reflexe auf den sogenannten Laue-Kreisen (siehe Abbildung 2-7 (a)). Eine hohe Dichte an Stufen führt zu einer vertikalen Verbreiterung der Reflexe, sodass die das Beugungsmuster parallel angeordneten Streifen ähnelt und auf ein Stufenwachstum schließen lässt (siehe Abbildung 2-7 (b)). Sind punktförmige Beugungspeaks in einem Muster fein verteilt ohne auf den Laue Zonen zu liegen, so lässt dies auf eine hohe Rauigkeit der Schichten, wie sie im 3-dimensionalen Insel-Wachstum auftreten, schließen (siehe Abbildung 2-7 (c)).

Zudem kann RHEED auch Aufschluss über die Kristallinität einer Dünnschicht liefern. So ist die Beugung an amorphen Schichten meist diffus ohne deutliche Beugungspeaks, während die Beugung an polykristallinen Schichten ohne präferierte Wachstumsorientierungen der einzelnen Körner in einer Vielzahl an Halbreisen als Beugungsmuster resultiert.⁷⁴

Besonders hervorzuheben ist, dass RHEED durch seine Funktionsweise eine *in-situ* Methode darstellt, welche eine direkte Information über den ablaufenden Dünnschichtprozess liefert, was eine unmittelbare Kontrolle und Steuerung des Wachstumsprozesses ermöglicht.

2.4 Untersuchung mittels Röntgenbeugung

Das grundlegende Prinzip der Röntgenbeugung an Kristallen wurde bereits 1912 von Max von Laue postuliert, wofür dieser bereits im Jahr 1914 den Nobelpreis erhielt. Die Röntgenbeugung ist eine wichtige Analysemethode zur Untersuchung von dünnen Schichten mittels elektromagnetischer Strahlung.

In diesem Kapitel sollen die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Röntgendiffraktion (Kapitel 2.4.1), der Polfiguren (Kapitel 2.4.2) und der Röntgenreflektometrie (Kapitel 2.4.3) an dünnen Schichten näher erläutert werden.

2.4.1 Röntgendiffraktion (XRD)

Die Röntgenbeugung wird unter anderem auch als Röntgendiffraktion bezeichnet und besitzt eine Vielzahl möglicher Anwendungen. So kann sie beispielsweise zur Phasenanalyse, zur Strukturanalyse, zur Texturanalyse und zur Bestimmung der Gitterkonstanten oder der Kristallorientierung genutzt werden.

Wie bereits durch den Namen indiziert, basiert die Analysemethode der Röntgenbeugung auf der Beugung elektromagnetischer Strahlung an einem Kristall. Damit Beugung auftreten kann, muss die Wellenlänge der verwendeten Strahlung in der Größenordnung der Gitterabstände des zu untersuchenden Kristalls liegen. So besitzt beispielsweise die in dieser Arbeit verwendete Cu-K α -Strahlung eine Wellenlänge (λ) von 1,54059 Å. Wird monochromatische Strahlung an einer Kristalloberfläche gebeugt so ergibt sich eine konstruktive Interferenz bei Erfüllung der sogenannten Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Dabei steht λ für die verwendete Wellenlänge, d für den Abstand der Gitternetzebenen des bestrahlten Kristalls und θ für den Winkel unter dem die Röntgenstrahlung auf dem Kristall eintrifft. Für jede Netzebenenschar eines Kristalls gibt es daher bestimmte Winkel unter denen die Beugungsbedingung erfüllt ist und eine Reflexion stattfindet. Diese Winkel werden auch Bragg- oder Glanzwinkel genannt.

In dieser Arbeit wurde die Parallelstrahlgeometrie in einem 4-Kreis-Goniometer zur kristallographischen Charakterisierung der gewachsenen Dünnschichten eingesetzt. Ein solcher exemplarischer Aufbau mit den in den Messungen variabel ansteuerbaren Winkeln ist in Abbildung 2-8 dargestellt.

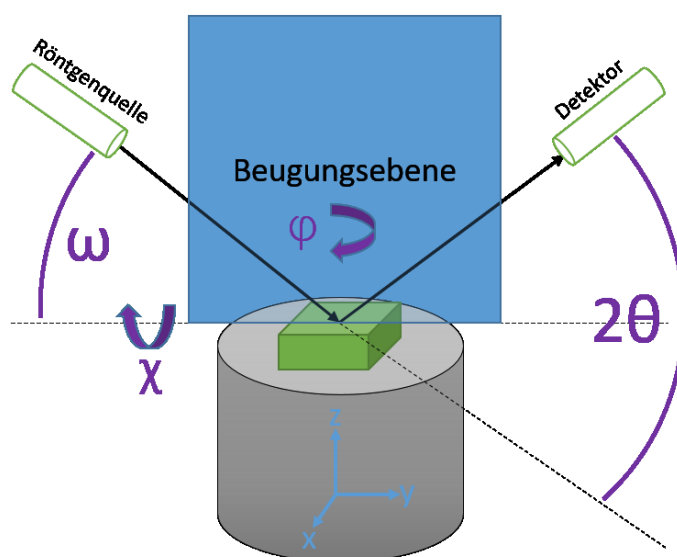


Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau eines Röntgenbeugungssystems mit 4-Kreis Goniometer. In der Messung kann der Probentisch in x-,

y-, und z-Richtung verschoben, um den Winkel χ verkippt oder um den Winkel φ rotiert werden. Der Einfallswinkel ω , der Detektionswinkel θ kann jeweils durch Verfahren des Arms an dem die Röntgenquelle bzw. der Detektor angebracht sind, variiert werden.

Je nach Verfahren der einzelnen Goniometerkreise, während andere Winkel konstant gehalten werden, können unterschiedliche Informationen über die untersuchte Probe gewonnen werden.

So gibt eine 2θ - θ -Messung in Parallelstrahlgeometrie beispielsweise Informationen zu allen Gitterebenen, welche parallel zur Oberfläche der Probe liegen. Andere Ebenen, welche mit einem Winkel zur Oberfläche der Probe liegende können demnach mit einer 2θ - ω -Messung oder zusätzlicher Variation der Winkel ω und/oder χ adressiert und gemessen werden.

So wird die Variation des Winkels φ bei gleichbleibenden 2θ -Winkel als Phi-Scan bezeichnet und gibt Aufschluss über präferierte Vorzugsrichtungen des Kristallwachstums in der Dünnschicht oder beispielsweise die Rotationssymmetrie in einem Einkristall.

2.4.2 Polfigur-Messung

Bei der Messung einer Polfigur wird der 2θ -Winkel auf einen gewählten Beugungsreflex eingestellt und konstant gehalten. Anschließend werden die Winkel φ und χ zwischen 0 und 90° variiert, was einer Rotation um die Oberflächennormale und einer Verkipfung der Probe entspricht. Dabei wird während der gesamten Messung jeweils eine Ebenenschar der untersuchten Schicht angesprochen und eine graphische Repräsentation der Lage dieser Ebenenschar in der Schicht erreicht.

Diese Darstellung gibt Aufschluss über die Verteilung der kristallographischen Gitterebenen und somit über die Textur der untersuchten Schicht.

Ein Beispiel einer solchen graphischen Repräsentation ist in Abbildung 2-9 für ein kubisches System für [001] dargestellt, wobei der Grad der kristallographischen Ordnung von links nach rechts zunimmt. Dabei stellt Abbildung 2-9 (a) einen polykristallinen Film ohne Textur in oder orthogonal der Schichtebene dar. In Abbildung 2-9 (b) liegt eine Textur parallel zur Oberflächennormalen der Schichtoberfläche vor mit gleichzeitig zufälliger Textur in der Schichtebene. In Abbildung 2-9 (c) liegt eine biaxiale Textur vor und Abbildung 2-9 (d) stellt die Textur eines idealen Einkristalls dar.

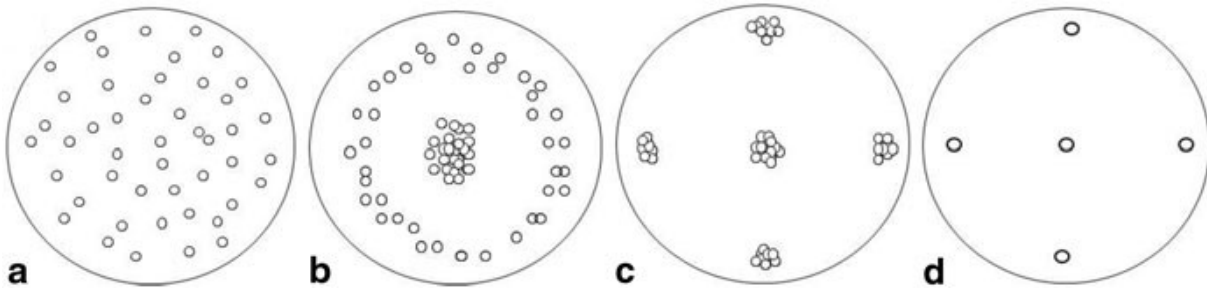


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung von Röntgen-Polfiguren verschiedener kristallographischer Textur. (a) Polykristalliner Film mit zufälliger Textur; (b) Polykristalliner Film mit einer Textur parallel zur Oberflächennormalen, aber zufälliger Textur in der Filmebene; (c) Polykristalliner Film mit biaxialer Textur und geringer Mosaizität; (d) Einkristall. Übernommen von Referenz ⁷⁵

2.4.3 Röntgenreflektometrie (XRR)

Die Röntgenreflektometrie, englisch „X-Ray Reflectometry“ (XRR), wird unter streifendem Einfallswinkel durchgeführt. Die Messungen belaufen sich daher meist von 0 bis 8° und geben Aufschluss über die Dicke, Dichte und Rauigkeit der untersuchten Schichten. Dabei ist es zudem möglich Einzel- oder Multilagen mit diesem Verfahren zu untersuchen. Eine exemplarische XRR-Messung mit Darstellung der darin enthaltenen Informationen über die untersuchte Dünnschicht ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

Ist der Winkel kleiner als der kritische Winkel, so wird die Gesamtheit der Röntgenstrahlung reflektiert. Übersteigt der Einfallswinkel den kritischen Winkel, so dringt ein Teil der Strahlung in die Schicht ein, wobei die Höhe des kritischen Winkels Aufschluss über die Dichte der Schicht gibt. Wird der Einfallswinkel der Strahlung weiter erhöht so steigt der eindringende Teil der Röntgenstrahlung stark an. Ein Teil der eindringenden Strahlung wird an der nächsten Grenzfläche wiederum reflektiert oder transmittiert und kann gegebenenfalls wiederum an der Schichtoberfläche austreten. Dadurch kommt es zu einer Vielzahl an Überlagerungen und konstruktiver und destruktiver Interferenzen, welche letztendlich in einer Oszillation der gemessenen Intensität resultiert. Die Periodizität dieser Oszillationen kann analysiert werden, um die Schichtdicke der einzelnen Lagen zu bestimmen.

Der Abfall der allgemeinen Intensität bei niedrigen und hohen Einfallswinkeln gibt zudem Aufschluss über den Kontrast der Dichten zwischen den einzelnen Lagen oder der Schicht und dem Substrat sowie der Oberflächenrauigkeit. Die Abschwächung der Oszillationen mit

zunehmendem Einfallswinkel sind ein weiteres Maß für die Oberflächen beziehungsweise die Grenzflächenrauigkeit der untersuchten Schichten.

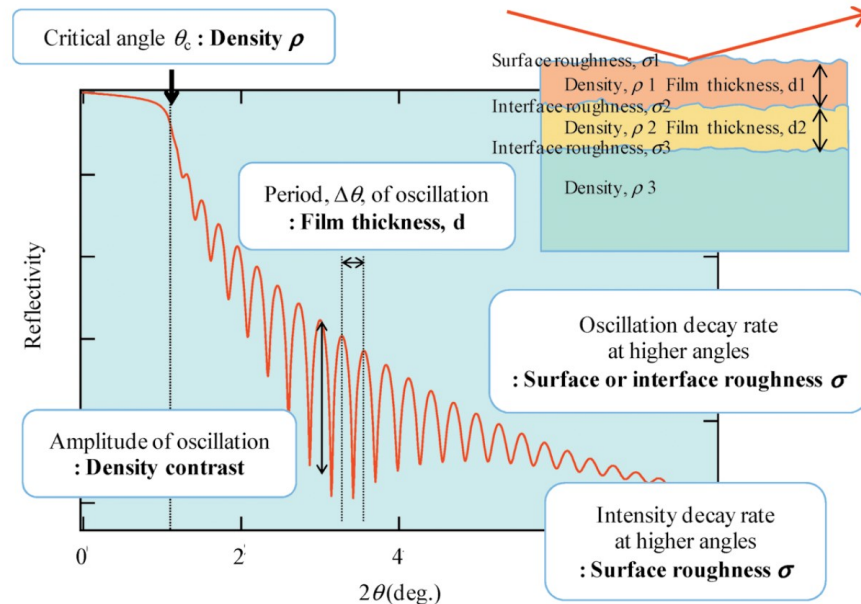


Abbildung 2-10: Exemplarische XRR-Messung mit Darstellung der darin enthaltenen Informationen über Dicht, Dicke und Rauigkeit der Dünnschichten. Übernommen von Referenz⁷⁶.

2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird im Englischen als „X-ray Photoelectron Spectroscopy“, kurz XPS, bezeichnet und ist eine zerstörungsfreie, oberflächensensitive Messmethode, welche typischerweise Informationen über die ersten 1 bis 10 nm der Probenoberfläche liefern kann.

Der grundlegende Mechanismus und ein schematischer Aufbau eines XPS-Systems sind in Abbildung 2-11 dargestellt.

Die Funktionsweise der Röntgenphotoelektronenspektroskopie basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, wobei bei dem Auftreffen und der Wechselwirkung von Röntgenquanten mit dem Probenmaterial charakteristische Photoelektronen emittiert werden (siehe Abbildung 2-11 (a)), welche Aufschluss über die Probenzusammensetzung sowie Bindungsverhältnisse der identifizierten Elemente geben. Die ursprüngliche Bindungsenergie der emittierten Photoelektronen kann über folgende Formel bestimmt werden:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \phi \quad (5)$$

Wobei E_B die Bindungsenergie darstellt und aus der Differenz der Energie des eingestrahlten Röntgenquants ($h\nu$), der gemessenen kinetischen Energie der detektierten Photoelektronen E_{kin} und der bekannten Austrittsarbeit des Messsystems ϕ bestimmt werden kann. Die Bindungsenergie ist hierbei charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente. Die Anzahl der detektierten Photoelektronen ist proportional zu der in der Probe enthaltenen Elementkonzentration (siehe Abbildung 2-11 (b)).

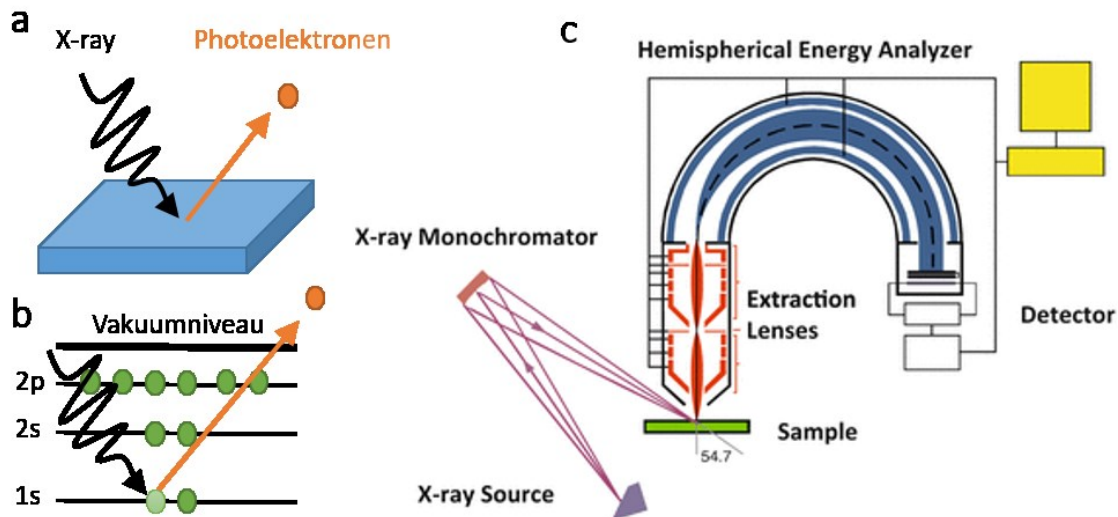


Abbildung 2-11: Schematische Funktionsweise ((a) und (b)) und Aufbau (c) einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Anlage. Abbildung (c) ist übernommen von Referenz⁷⁷.

Dementsprechend wird zur Identifizierung der Elemente monochromatische Röntgenstrahlung mit bekannter Wellenlänge bzw. Energie benötigt (beispielsweise Al- K_{α} -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV wie in dieser Arbeit verwendet). Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen wird mit Hilfe eines Halbkugelanalysators in Kombination mit einem Sekundärelektronenvervielfacher bestimmt und detektiert. Durch Kontaktierung zwischen Messsystem und Probe werden die jeweiligen Fermi-Niveaus angeglichen, wobei die Austrittsarbeit des Messsystems bekannt sein muss, um die exakte Bindungsenergie der Photoelektronen bestimmen zu können.

Die Bindungsenergie ist wie bereits erwähnt charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente und deren Konzentration. Zudem gibt sie Aufschluss über die Bindungsverhältnisse und die chemische Umgebung der Elemente in der Probe. Die Detektionstiefe der Photoelektronenspektroskopie ist durch die typischerweise niedrige kinetische Energie der Photoelektronen beschränkt und zeigt eine Abhängigkeit von der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in der zu messenden Probe. Die Verwendung höher energetischer Röntgenstrahlung, wie beispielsweise bereitgestellt durch ein Synchrotron, ermöglicht die Erzeugung von Photoelektronen mit erhöhter kinetischer Energie und somit einer höheren freien Weglänge. So können mittels sogenannter „Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy“ Informationen aus einer Probentiefe von ~20 nm gewonnen werden.²⁷

2.6 Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (STEM und TEM)

Der grundlegende Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops und eines Rastertransmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 2-12 dargestellt. Beide Systeme benötigen eine Elektronenkanone zur Emission hochenergetischer Elektronenstrahlung, ein System verschiedener Linsen zur Führung des Elektronenstrahls und verschiedene Detektoren. Hierbei ist die Beschleunigungsspannung möglichst hoch und beträgt typischerweise zwischen 50 und 200 kV, da eine hohe Energie der Elektronen gleichzeitig die maximal erreichbare Auflösung erhöht. Nach de Broglie definiert sich die Wellenlänge eines Elektrons λ aus folgender Gleichung⁷⁸:

$$\lambda = \frac{1,22}{E^{1/2}} \quad (6)$$

So ergibt sich für eine Elektronenenergie E von 100 keV eine Wellenlänge von etwa 4 pm, was bedeutend geringer als der Durchmesser eines Atoms ist. Die maximal erreichbare Auflösung liegt derzeit bei etwa 50 pm.⁷⁹ und ist demnach nicht durch die Wellenlänge der Elektronen limitiert. Die schlechtere Auflösung ergibt sich unter anderem aus Energiedifferenzen der Elektronen (chromatischer Aberration) und Fehler im Linsensystem (sphärische Aberration).

Wie in Abbildung 2-12 ersichtlich, unterscheiden sich TEM und STEM durch die Anordnung des Aufbaus und daraus bedingt dem Verlauf des Elektronenstrahls. So hat die Kondensorlinse im TEM die Aufgabe den Elektronenstrahl aufzuweiten und zu parallelisieren,

wodurch eine größere Fläche der elektronentransparenten Probe durchleuchtet und untersucht werden kann. Im TEM befindet sich die Probe prinzipiell in der Objektivlinse, welche in Kombination mit einer Blende die Brennweite auf den Detektor einstellt.

Im STEM-System wird der Elektronenstrahl mit Hilfe der Kondensorlinse auf die Probe fokussiert und muss zur Untersuchung einer Fläche über diese hinweg gerastert werden, wodurch der Name der Rastertransmissionselektronenmikroskopie resultiert. Der konvergente Elektronenstrahl wird anschließend an der Probe gebeugt und gestreut und von mehreren Ringdetektoren, welche unterschiedliche Beugungswinkel abdecken, erfasst. Unterschiedlich stark abgelenkte Elektronen resultieren aus verschiedenen Wechselwirkungen mit der durchstrahlten Probe und besitzen somit unterschiedlichen Informationsgehalt über die Probe.

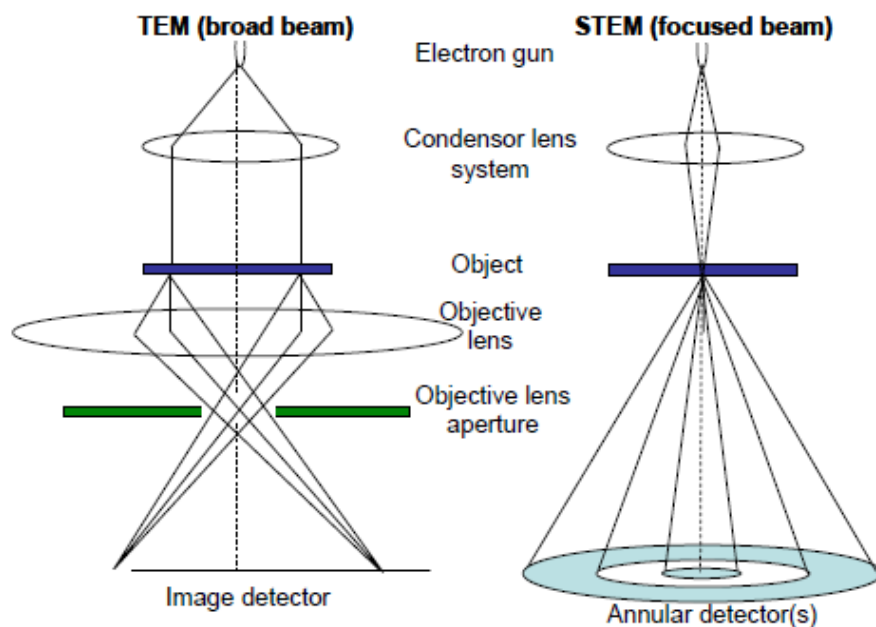


Abbildung 2-12: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (links) und eines Rastertransmissionselektronenmikroskops (rechts) mit dargestelltem Strahlengang der Elektronen. Übernommen von Referenz⁸⁰.

Die Anordnung der unterschiedlichen Detektoren und deren Benennung ist exemplarisch in Abbildung 2-13 dargestellt. Es kann zwischen dem sogenannten Hellfeld- („Bright Field“ – BF), dem annularen Dunkelfeld- („Annular Dark Field“ – ADF) und dem „High-Angle Annular Dark Field“-Detektor (HAADF) unterschieden werden.

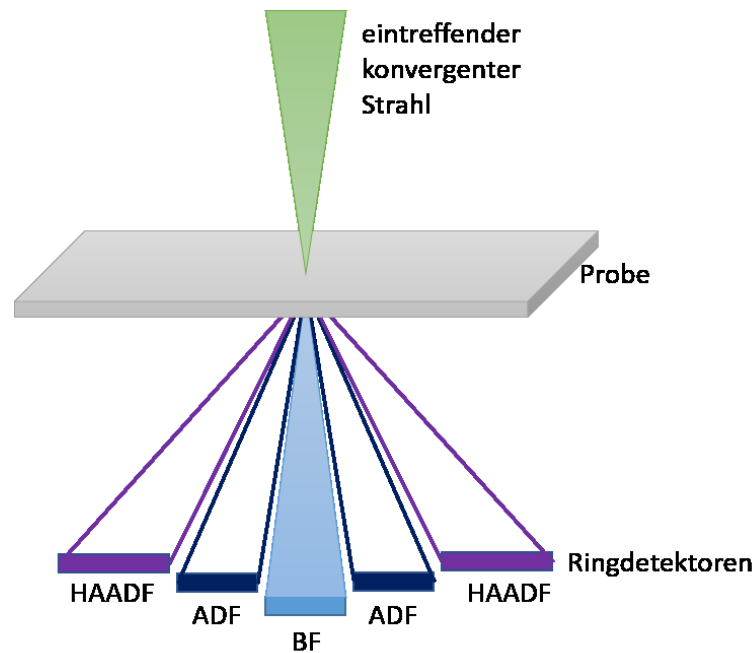


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung des eintreffenden konvergenten Strahlengangs und der unterschiedlichen Ringdetektoren.

Der BF-Detektor liegt auf der optischen Achse des Mikroskops und deckt einen sehr kleinen Winkelbereich ab, weshalb er meist den größten Abstand zu der untersuchten Probe hat. Dementsprechend werden in diesem nur Elektronen detektiert, welche nicht oder nur unter sehr kleinem Winkel bei der Wechselwirkung mit der Probe gestreut werden. Es kann dabei zwischen kohärentem und inkohärentem BF-Modus unterschieden werden, wobei im erst genannten eine Blende den Winkelbereich weiter reduziert, wodurch der Beugungskontrast im Vergleich zu dem inkohärenten Modus verstärkt werden kann.

Bei einem Winkelbereich über 10 mrad kann zwischen normalem ADF-, welcher typischerweise in einem Winkelbereich zwischen 10 und 50 mrad verwendet wird, und dem HAADF-Modus, welcher den Winkelbereich über 50 mrad abdeckt, unterschieden werden. Je nach Winkelbereich werden unterschiedlich stark gestreute Elektronen von den Detektoren aufgenommen. Im HAADF-Modus gibt die Intensität der gestreuten Elektronen Aufschluss über den Z-Kontrast in der untersuchten Probe. Die Intensität ist hierbei etwa in quadratischer Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente, da schwere Elemente, bzw. die Coulombpotentiale von Atomkernen höherer Ordnungszahl, Elektronen stärker streuen als leichte. Für dünne Proben gibt der HAADF-Modus zudem Aufschluss über die Dicke der Probe, da die Intensität proportional zu der Dicke der durchstrahlten Probe ist.

Durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe entstehen zudem charakteristische Röntgenstrahlung, welche mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgendetektors (EDX) aufgenommen werden kann und Aufschluss über die elementare Probenzusammensetzung offeriert. Im STEM-Modus bietet dies die Ortsauflösung der einzelnen Elemente, was auch als 3D-Mikroskopie bezeichnet wird.

Simultan zu den zuvor erwähnten Messmodi kann zudem die sogenannte Elektronenenergieverlustspektroskopie („Electron Energy Loss Spectroscopy“ – EELS) verwendet werden. Diese misst mittels Elektronenspektrometer den Energieverlust der Elektronen und gibt somit Aufschluss über die verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronen mit der untersuchten Probe. Diese beinhalten unter anderem Phononen-Anregungen, Bandübergänge oder Ionisierungen von Atomen, welche Aufschluss über die Probenzusammensetzung liefern. Da auch Elektronen aus Kernniveaus herausgelöst werden, kann mittels EELS zudem die Zustandsdichte der untersuchten Materialien untersucht werden.

Somit ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie eines der wichtigsten Werkzeuge in der Materialwissenschaft, um Aufschluss auf atomarer Ebene über die Probenzusammensetzung, als auch Kristallstruktur von Proben sowie dünnen Schichten zu erlangen.

3 Methoden und Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden und technischen Systeme zur Probenherstellung und –charakterisierung vorgestellt und beschrieben. Die Wachstumsbedingungen der einzelnen, in dieser Arbeit beschriebenen Proben werden meist vor den jeweiligen Kapiteln kurz zusammengefasst. Ansonsten ist ein Großteil der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse bereits publiziert und die experimentelle Durchführung ist detailliert in den jeweiligen Referenzen umschrieben.

Reaktive Molekularstrahlepitaxie

Die verwendete Molekularstrahlepitaxie-Anlage ist detailliert in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Sie wurde verwendet um hochtexturierte Titannitrid-Elektroden und Sauerstoff-manipulierte Dielektrika abzuscheiden. Hervorzuheben sind hierbei die verwendeten Radikalquellen (Oxford Applied Research, HD 25), welche verwendet wurden um den Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der jeweiligen Schichten einzustellen. Die Gasentladungsröhre des Sauerstoffplasmas wurde aus Quarzglas hergestellt, während die Entladungsröhre für das Stickstoffplasma aus pyrolytischem Bornitrid besteht. Der Gasfluss durch die Entladungsröhren wurde durch jeweils einen Massendurchflussregler von MKS eingestellt. Die Reinheit der verwendeten Gase ist jeweils 5N. Die Reinheit des verwendeten Hafniums beträgt 3N (MaTeck) und des Titans 4,5N (Lesker). Die verwendeten Saphir-Substrate wurden von der Firma CrysTec GmbH hergestellt. Vor Deposition der Schichten wurden diese in Vakuum zu hohen Temperaturen über 700°C erhitzt und für 20 Minuten geglüht, um organische Verunreinigungen zu entfernen und die Oberfläche aufzureinigen und anschließend mittels RHEED überprüft.

Strukturierung der Proben

Vor dem Beginn dieser Arbeit wurde zur Strukturierung der MIM-Strukturen ein Schattenmaskenprozess verwendet, welcher zu einem ungleichmäßigen Profil der 100x100 µm-großen „Top Elektrode“ (TE) geführt hat und so einen negativen Einfluss auf das resistive Schaltverhalten hatte.⁸¹

Zu Beginn dieser Arbeit wurde daher zunächst ein Lithographie-Prozess zur Strukturierung der Proben etabliert. Das etablierte Lift-Off-Verfahren bedarf zunächst der Drehrotationsbeschichtung zur Auftragung des negativen Fotolacks (ma-N 1429, Microresist Technology) in einer Reinraumumgebung. Ein sogenannter Prebake-Schritt bei 85°C dient zur Entfernung von Lösungsmittel bevor die Struktur mittels einer Lithographie-Maske auf die

Probe übertragen wird. Dabei werden Probe und Maske in einem Maskenpositionierer (MJB4, SÜSS MicroTec) mit UV-Licht der Wellenlänge von 365 nm belichtet. Anschließend wird der nicht entwickelte Fotolack mittels einem speziellen Entwickler (ma-D533/S, Microresist Technology) entfernt. Nachdem das TE-Material mittels Kathodenzerstäubung auf die Probe und Fotolack abgeschieden wurde, kann im Prozess des Lift-Offs der restliche Fotolack samt Opferschicht entfernt werden. Mittels des beschriebenen Prozesses konnten so pro 5x5 mm²-Substrat 196 Testvehikel mit einer Fläche von jeweils 30x30 µm² und gleichmäßigem Profil abgeschieden werden.

Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung wurde zur Deposition der TE der MIM-Strukturen verwendet und findet im Lithographie-Prozess nach der Entwicklung des Fotolacks statt. Zur Deposition der Elektroden wurde das Modell Q150T von Quorum Technologies verwendet. Das System beinhaltet eine Vor- und eine Turbopumpe. Die typischerweise verwendete TE besteht aus 100 nm Platin, gefolgt von 300 nm Gold, um einen guten Kontakt zwischen Speicherzelle und Kontaktspitze zu gewährleisten. Beide Quellen können in dem System gleichzeitig geladen werden und aufeinanderfolgend abgeschieden werden. Die Schichtdickenbestimmung erfolgt mittels QCMs und wurde in Intervallen mittels YRR kalibriert und validiert.

Elektrische Charakterisierung

Für die elektrische Charakterisierung der untersuchten Speicherzellen wurde ein „Keithley-4200 Semiconductor Characterization System“ in Kombination mit einer „Lakeshore TTPX Cryogenic Probe Station“ genutzt. Das Keithley-System ist mit zwei SMUs (Source Measure Units) ausgestattet, welche die simultane Aufprägung und Messung von Strom und Spannung ermöglicht. Eine 4225-PMU (Pulse Measure Unit) ermöglicht zudem die Aufprägung und Messung von Strom- oder Spannungspulsen im Nanosekunden-Bereich. Ein sogenannter 4225-RPM (Remote Amplifier) ermöglicht das Wechseln zwischen DC und gepulster Operation des Messsystems, bei gleichzeitiger Minimierung des Rauschsignals. Das Lakeshore-System ermöglicht die reproduzierbare Kontaktierung der Elektroden mit Hilfe eines Mikroskops. Als Kontaktspitzen wurden gefederte BeCu-Spitzen verwendet, welche einen guten elektrischen Kontakt zu der obersten Gold-Schicht der Elektroden gewährleisten und gleichzeitig eine Beschädigung der Elektroden vermeiden. Während den Messungen wurde stets die Spannung an der Pt/Au-TE aufgeprägt, während die BE geerdet wurde. Das verwendete Lakeshore-System erlaubt die Messung unter verschiedenen Drücken und Gasmedien über einen weiten Temperaturbereich von 5 K bis hin zu 400 K, was zur Analyse

des Leitungsmechanismus von Speicherzellen verwendet wurde. Dabei muss die Temperatur mit Hilfe eines Lakeshore Model 336 Temperature Controller gesteuert werden.

Röntgenbeugung

Die in dieser Arbeit präsentierten Röntgenbeugungsmessungen wurden hauptsächlich mit einem Rigaku SmartLab X-Ray Diffractometer durchgeführt. Die verwendete Strahlung ist Cu-K_α-Strahlung mit der Wellenlänge von $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$. Das System ist durch sein Drehanode mit einer Leistung von bis zu 9 kW ideal geeignet zur Untersuchung dünner Schichten. Bei der Untersuchung wurde die Parallelstrahlgeometrie mit je nach Probengröße variierenden Blenden eingesetzt. Für eine mittlere Auflösung wurde meist ein Graphit-Monochromator auf der Detektorseite verwendet.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS-Messungen dieser Arbeit wurden ohne Brechen des Vakuums mittels eines UHV-Transportsystems durchgeführt. Für die Messung wurde ein XPS-System mit einem PHI Versaprobe 5000 Spektrometer verwendet. Zur Untersuchung wurde Al-K_α-Strahlung verwendet bei einem Detektionswinkel von 75° bzw. 45°. Das Fermi-niveau wurde an metallischen Zuständen in der Bandlücke kalibriert, welches eine gute Übereinstimmung der Position des Kohlenstoffreflexes auf Yttriumoxid liefert.⁸²

Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Die in dieser Arbeit dargestellten STEM-Aufnahmen im HAADF- und BF-STEM-Modus wurden an einem JEOL-ARM200F mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die TEM-Lamellen wurden mittels eines JEOL JIB-4600 FIB-Systems hergestellt. Die TEM-Lamelle für die Schaltelemente wurden ebenfalls im FIB-System auf einem „Micro-Electro-Mechanical System“-basierten (MEMS) TEM-Chip der Firma DENSSolution ankontaktiert wie in Referenz⁸³ beschrieben.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse thematisch in unterschiedliche Studien aufgeteilt. Zunächst wird der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf das resistive Schaltverhalten, die strukturellen und anderen Eigenschaften unterschiedlicher Materialsysteme diskutiert.

- Dabei liegt in **Kapitel 4.1** der Fokus auf Hafniumoxid, welches weitverbreitet in der Halbleiterindustrie Anwendung findet und daher interessant für eine schnelle industrielle Integration ist.
- In **Kapitel 4.2** wird das bisher kaum untersuchte System Yttriumoxid für resistive Speichieranwendungen untersucht. Dies ist im Kontrast zu Hafnium- und Tantaloxid besonders interessant, da Yttrium nur einen möglichen Valenzzustand (3+) vorliegt und dadurch bereits eine defektreiche Struktur im Anionengitter aufweist, bei welchem ein Viertel der Sauerstoffpositionen unbesetzt ist. Dies führt zu der Beobachtung eines graduellen Schaltcharakters, welcher besonders interessant für neuromorphe Anwendungen ist.
- In **Kapitel 4.3** soll kurz auf den Effekt des Sauerstoffgehalts auf das Schaltverhalten in Tantaloxid verwiesen werden, da dieses System eine hohe Anzahl an möglichen Valenzzuständen annehmen kann. Zudem ist Tantaloxid ein in der Literatur oft untersuchtes System und bereits als „Stand-Alone“ Technologie kommerziell erwerblich.

Anschließend wird in **Kapitel 4.4** eine neue Art der Einstellung und gerichteten Manipulation des Schaltverhaltens in Hafniumoxidschichten vorgestellt: „Grain Boundary Engineering – Manipulation von Korngrenzen“. Dabei wird gezeigt, wie durch gezieltes Einstellen von Korngrenzen das Schaltverhalten gesteuert und die Formierspannung drastisch reduziert werden kann. Dies ermöglicht zudem neue Ansätze und Kombinationen mit bereits bekannten Ansätzen, welche eine weitere gezielte Steuerung des Schaltverhaltens ermöglichen könnten.

In **Kapitel 4.5** wird der Effekt von hoch-energetischer ionisierender Strahlung, sogenannter Schwerionenstrahlung, auf die charakteristischen Eigenschaften, das Schaltverhalten und die Erhaltung der geschriebenen Informationen in Hafniumoxid-basierten Speichern untersucht. Dies ist von großem Interesse für Anwendungen in strahlungsintensiven Umgebungen, wie beispielsweise dem wachsenden Markt der Raumfahrt.

Abschließend wird in **Kapitel 4.6** eine Übersicht der Fortschritte bei der Visualisierung des leitfähigen Filaments in VCM und weiterer zukünftig geplanter Schritte gegeben. So wird die

Kontaktierung einer elektronentransparenten TEM-Lamelle beschrieben. Diese fundamentale Vorarbeit führte zu einem DFG-Projekt mit dem finalen Ziel der strukturellen Aufklärung des leitfähigen Filaments mittels Transmissionselektronenmikroskopie.

4.1 Oxygen Engineering – gezielte Manipulation des Sauerstoffgehalts – in Hafniumoxid

Wie bereits in den Kapiteln 2.3.1 und 0 eingeführt, kann mit Hilfe der verwendeten Molekularstrahlepitaxie eine *in-situ* Oxidation der evaporierten metallischen Spezies, wie in diesem Fall Hafnium, mit Hilfe von Radikalquellen erreicht werden. Dabei kann über die Abscheidungsrate, die RF-Power, die Substrattemperatur und den Sauerstofffluss durch die Radikalquellen das Oxidationsverhalten der abgeschiedenen Schichten kontrolliert eingestellt werden.

In Abbildung 4-1 ist dabei der Einfluss des Sauerstoffflusses auf das Wachstum von Hafniumoxidschichten dargestellt, wobei alle anderen Wachstumsparameter konstant gehalten wurden.

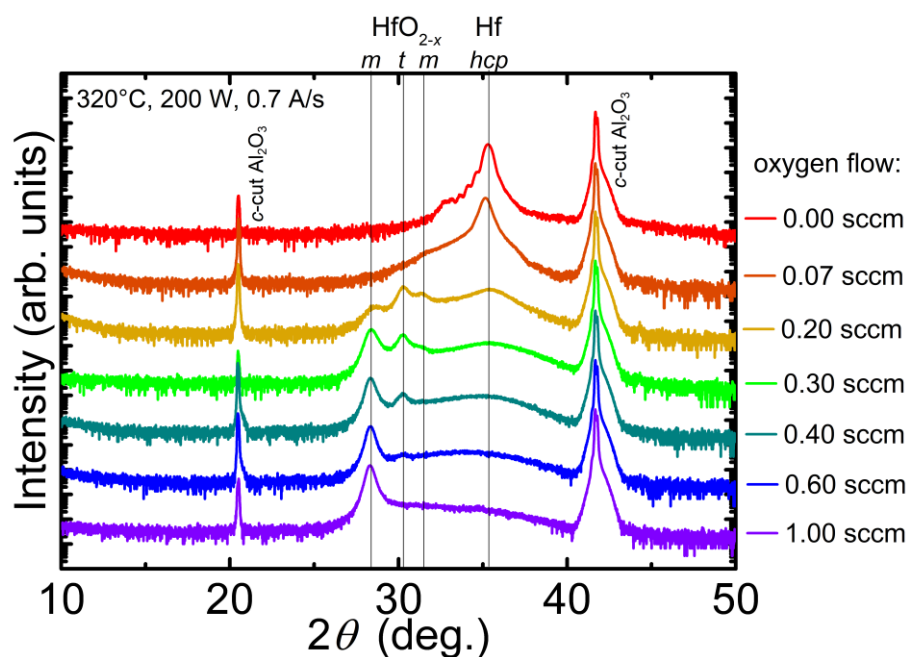


Abbildung 4-1: Röntgendiffraktogramm von Hafniumoxidschichten gewachsen mit variierendem Sauerstofffluss durch die Radikalquellen. Die Schichten wurden mit einer Hafniumrate von 0,7 Å/s, einer eingestellten RF-Power von 200 W und einer Substrattemperatur von 320°C gewachsen. Für die Hafniumoxidschichten, welche unter dem höchsten Sauerstoffgehalt

abgeschieden wurde (lila) dominiert die monokline $(11\bar{1})$ -Phase. Mit reduzierten Sauerstoffbedingungen wird ein Wachstum der tetragonalen (101) und monoklinen (111) induziert, bevor ein Übergang zu zunächst Sauerstoff-dotierten hcp-Hafnium (0,07 sccm - braun) bis hin zu metallischem Hafnium (bei 0 sccm - rot) gezielt eingestellt werden kann.

Die Hafniumoxidschichten wurden auf *c*-cut Al_2O_3 -Substraten bei einer Substrattemperatur von 320°C mit einer konstanten Hafnium-Rate von $0,7 \text{ \AA/s}$ abgeschieden. Die RF-Power wurde auf 200 W eingestellt und gehalten.

Wie in Abbildung 4-1 ersichtlich, kann alleine durch Variation des Sauerstoffflusses durch die Radikalquellen die Oxidation der Hafniumschicht gezielt eingestellt werden. Bei dem höchsten verwendeten Sauerstofffluss von 1,0 sccm zeigt sich ein texturiertes Wachstum der monoklinen $(11\bar{1})$ Hafniumoxidphase bei $28,33^\circ$. Durch Reduktion des Sauerstoffflusses wird der Sauerstoffgehalt in der Hafniumoxidschicht reduziert und eine defizitäre tetragonale (101) -orientierte Phase ist bei $30,3^\circ$ detektierbar (0,6 bis 0,2 sccm), während die Intensität der monoklinen $(11\bar{1})$ -Phase abnimmt. Bei weiterer Reduktion des Sauerstoffflusses ist ein Wachstum der monoklinen (111) -Phase bei $31,66^\circ$ zudem gegenüber der $(11\bar{1})$ -Phase präferiert (0,3 und 0,2 sccm). (JCPDS 00-034-0104, JCPDS 01-078-5756)

Bei Wachstum ohne Sauerstofffluss ergibt sich ein texturiertes Wachstum mit einem Maximum bei $35,4^\circ$, was der hexagonalen (002) Phase des metallischen Hafniums mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ zugeordnet werden kann. (JCPDS 00-038-1478) Bei leichter Erhöhung des Sauerstoffflusses auf 0,07 sccm ergibt sich bereits eine deutliche Intensitätsverschiebung zu niedrigeren Beugungswinkeln, was eine Zunahme der Gitterkonstante bedeutet und daher auf die Inkorporation von Sauerstoff in die hexagonale Struktur schließen lässt. Diese Inkorporation ist vermutlich auf interstitiellen Sauerstoff in Oktaeder-Positionen zurückzuführen⁸¹ und könnte mit der als stabil berechneten Hf_6O -Phase korreliert sein.⁸⁴

Dies verdeutlicht, wie detailliert der Sauerstoffgehalt von dielektrischen Schichten, wie in diesem Fall Hafniumoxid, mit Hilfe der verwendeten MBE eingestellt werden kann. Da das Schaltverhalten von „Valence Change Memorys“ (VCM) grundlegend auf der Bildung und Bewegung von Sauerstoffleerstellen beruht, gibt dies einen natürlichen und einzigartigen Zugang zu der Thematik der resistiv schaltbaren Speicher. So wird im nachfolgenden Kapitel

4.1.1 zunächst der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Eigenschaften der Hafniumoxidschichten beschrieben, bevor in Kapitel 4.1.2 der Einfluss auf das Schaltverhalten demonstriert wird.

4.1.1 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften von Hafniumoxid

Zur Untersuchung des Effektes des Sauerstoffgehalts auf das Schaltverhalten, werden in dieser Studie zwei strukturelle Extrema vergleichend untersucht: stöchiometrisches und monoklines Hafniumoxid mit sauerstoffdefizitärem und somit defektreichem, tetragonalem Hafniumoxid.

Dabei zeigt Abbildung 4-2, dass der Sauerstoffgehalt nicht nur genutzt werden kann, um die strukturellen (a), sondern auch die elektronischen (c) und optischen (d) Eigenschaften zu beeinflussen und einzustellen.

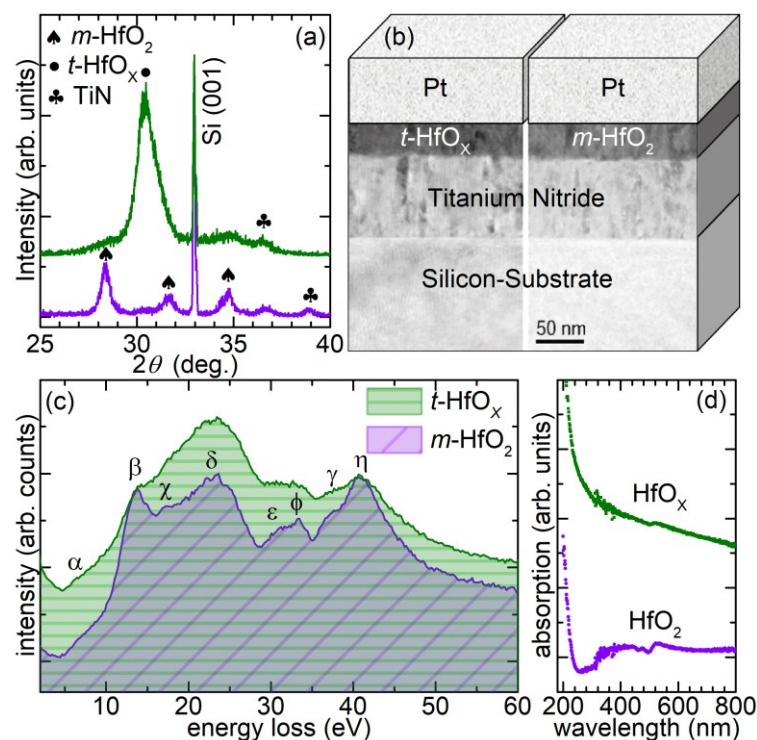


Abbildung 4-2: (a) Röntgenbeugungsmuster für die untersuchten tetragonalen (grün) und monoklinen (lila) Hafniumoxidschichten auf (001) Silizium-Substrat. (b) Übersicht der Si/TiN/Hafniumoxid/Pt-Schichtsysteme mit stöchiometrischem HfO_2 bzw. sauerstoffarmen $\text{HfO}_{1.5}$. Für Silizium, TiN und Hafniumoxid sind repräsentative TEM-Hellfelddbilder dargestellt. (c) Elektronenenergieverlustspektren

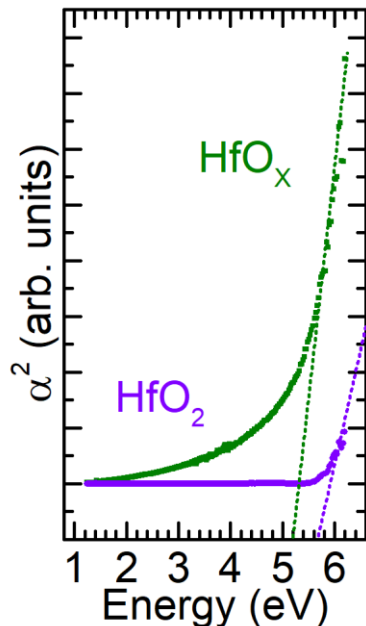
für $m\text{-HfO}_2$ bzw. $t\text{-HfO}_{1.5}$, welche den Unterschied in der jeweiligen elektronischen Struktur verdeutlichen. (d) UV/Vis-Absorptionsspektren von amorphen, defizitären und stöchiometrischen Hafnium-Referenzschichten. Die optische Bandlücke verringert sich um 0,5 eV von stöchiometrischem (5,7 eV) zu defizitärem (5,2 eV) Hafniumoxid. Übernommen aus Referenz⁸⁵.

In Abbildung 4-2 (a) ist das Röntgenbeugungsmuster der zwei untersuchten Extrema von hauptsächlich monoklinem (lila) und tetragonalem (grün) Hafniumoxid dargestellt. Die Hafniumoxidschichten wurden bei einer CMOS-kompatiblen Temperatur von 320°C mittels MBE abgeschieden. Die TiN-Elektroden wurden hingegen mittels Magnetron-Sputtern abgeschieden. Die Platinelektrode wurde anschließend *ex-situ* mittels DC-Sputtern aufgebracht.

In Abbildung 4-2 (b) ist eine schematische Schichtübersicht der untersuchten Systeme dargestellt, wobei das Siliziumsubstrat, die TiN- und Hafniumoxidschichten Ausschnitte aus einer Hellfeld-TEM-Aufnahme darstellen und eine Übersicht über die Mikrostruktur vermitteln. Bei vergleichender Betrachtung des linken Systems, basierend auf tetragonalem Hafniumoxid, mit dem rechten Schichtsystem, basierend auf monoklinem Hafniumoxid, ist eine kleinere Korngröße und glattere Grenzfläche zur TiN-Elektrode für die tetragonale Hafniumoxidschicht zu verzeichnen.

Ein weiterer Unterschied, durch den unterschiedlichen Sauerstoffgehalt hervorgerufen, spiegelt sich ebenfalls in der elektronischen Struktur beider Systeme wieder. Abbildung 4-2 (c) zeigt die Elektronenenergieverlustspektren (EELS) des tetragonalen (grün) und monoklinen (lila) Systems, welche mit Berichten in der Literatur gute Übereinstimmung zeigen.⁸⁶ Diese können stark vereinfacht ausgedrückt als eine Art Fingerabdruck der elektronischen Struktur verstanden werden. Dabei können speziell die „Electron Energy-Loss Near-Edge Structure“ (ELNES) zur Unterscheidung und Indizierung der unterschiedlichen Hafniumoxidphasen genutzt werden. Bei ausreichender Auflösung und einer detaillierten Datenbank für die unterschiedlichen existenten Phasen in Hafniumoxid, könnte dies einen Ansatz zur Identifizierung des leitfähigen Filaments in Hafniumoxid-basierten resistiven Speichern darstellen. Die charakteristischen Punkte im Feinspektrum in Abbildung 4-2 (c) wurden mit α bis η indiziert und entsprechen A bis H aus Referenz⁸⁶.

Der Einfluss auf die elektronische Struktur beeinflusst ebenfalls die optischen Eigenschaften der Hafniumoxidschichten. In Abbildung 4-2 (d) sind die unterschiedlichen Absorptionsspektren für amorphe Hafniumoxidschichten, welche bei den gleichen Oxidationsbedingungen wie die bereits präsentierten kristallinen Schichten abgeschieden



wurden. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Absorptionskurven, der nach Analyse mit Auftragung der Energie gegen α^2 unterschiedliche optische Bandlücken offenbart. So ergibt sich für die Wachstumsbedingungen der monoklinen, stöchiometrischen Schicht eine Bandlücke von 5,7 eV, welche um 0,5 eV auf 5,2 eV für die Wachstumsbedingungen der defizitären, tetragonalen Hafniumoxidschicht reduziert ist.

Abbildung 4-3: Tauc-Plots der in Abbildung 4-2 (d) dargestellten Absorptionsspektren zur Bestimmung der optischen Bandlücke. Die ermittelte Bandlücke für die defizitäre (grün) Hafniumoxidschicht beträgt demnach 5,2 eV und für die stöchiometrische (lila) 5,7 eV.

4.1.2 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf das Schaltverhalten in Hafniumoxid

Hierzu werden die eingeführten Schichtsysteme aus Kapitel 4.1.1 mit einer Hafniumoxiddicke von 20 nm untersucht und miteinander verglichen. Die Stöchiometrie der beiden Systeme wurde auf $\text{HfO}_{1.5}$ für das defizitäre und HfO_2 für das stöchiometrische System bestimmt. Details zur Quantifizierung der Sauerstoffstöchiometrie sind in den Referenzen ^{81,87} detailliert beschrieben.

Bei der Untersuchung der beiden Schichtsysteme ergibt sich zunächst ein deutlicher Unterschied der nötigen Formierspannung, welche bei dem stöchiometrischen System bei durchschnittlich -7 V liegt, während für die tetragonalen Schichten die Formierspannung im Bereich der Operationsspannungen für den Set- und Resetvorgang liegt (<2,7 V) und die Zellen somit als „forming-free“ (formierfrei) bezeichnet werden können. Dies ergibt sich aus dem unterschiedlichen Sauerstoffgehalt in den beiden unterschiedlichen Hafniumoxidschichten. In dem stöchiometrischen System müssen die Sauerstoffleerstellen zunächst gebildet werden, während in der defizitären Schicht bereits eine hohe initiale Defektdichte vorhanden ist und lediglich eine Umordnung der Defekte zur Bildung eines

leitfähigen Filaments notwendig ist. Durch die erhöhte Defektdichte im defizitären System ist zudem eine Umordnung, Formation und Annihilation von Sauerstoffleerstellen energetisch begünstigt,⁸⁸ was ebenfalls eine erniedrigte Formierspannung ermöglicht.

Zudem konnten in dem System TiN/HfO_x/Pt in vorhergehenden Untersuchungen, nur mit Variation des Sauerstoffgehaltes der Hafniumoxidschicht, alle in der Literatur berichteten Schaltmodi reproduzierbar angesteuert und teilweise ineinander überführt werden.⁸⁷

In dieser Studie wird die Analyse und Simulation aller experimentell beobachteten Schaltzustände in Hafniumoxid-basierten resistiven Speicherzellen anhand eines vereinfachten Modells demonstriert. Zur Modellierung des Geräteverhaltens wurden ein oder zwei antiseriell geschaltete Memdioden (Diode mit Speicher) verwendet. Auf diese Weise wird eine erfolgreiche Kompaktsimulation des unipolaren (URS), bipolaren (BRS), threshold- (TRS) und complementary (CRS) resistiven Schaltmodus erreicht, die die Koexistenz von zwei Schaltmechanismen entgegengesetzter Polarität als Grundlage für alle beobachtbaren Schaltphänomene in diesem Material bestätigt. Lediglich eine Kalibrierung der äußeren Strom-Spannungs-Schleifen mit dem vorgestellten Memdioden-Modell ist erforderlich, um das Verhalten der Bauelemente in ihren Operationsbereichen vorherzusagen und so zusätzliche Informationen über den Schaltvorgang zu erhalten. Die Korrelation jeder Memdiode mit einer der beiden Elektroden ermöglicht es, die Rolle, der einzelnen Grenzflächen im Schaltvorgang zu identifizieren. Diese Analyse ebnet den Weg für eine zukünftige Verbesserung der Leistung und Funktionalität der resistiven Speichertechnologie durch entsprechende Einstellung der Grenzflächen.

4.1.2.1 Memdioden-Modell

Das hier verwendete „Compact Model“ zur Beschreibung des Schaltverhaltens einer RRAM-Speicherzelle besteht entweder aus einer oder zwei entgegengesetzter sogenannter Memdioden. Eine Memdiode repräsentiert das Verhalten einer Diode mit Hystereseeigenschaften, wobei diese die gespeicherte Information der RRAM-Zelle, bzw. den Zustand in dem sie sich befindet, repräsentiert. Das Memdioden-Modell und die in dieser Studie präsentierten Simulationen wurden in enger Kooperation mit Prof. Enrique Miranda durchgeführt und basieren auf den Referenzen ^{89,90}. Dabei beschreibt das Modell den Elektronentransport über eine Barriere, welche den Stromtransport dominiert. Der Ladungstransport ist abhängig von der Form und Höhe dieser Barriere, welcher hier zur Vereinfachung direkt durch die Stromamplitude dargestellt wird.

Demnach basiert das Modell hauptsächlich auf zwei Gleichungen, wobei eine den Stromtransport und die andere den Speicherzustand, in dem sich die Memdiode befindet, beschreibt.

Gleichung (7) umschreibt dabei den Stromtransport einer Diode mit einem Widerstand in Serie. So ergibt sich die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Memdiode (M) nach:

$$I = \text{sgn}(V) \{ (\alpha R)^{-1} W \{ \alpha R I_0(\lambda) \exp[\alpha (abs(V) + R I_0(\lambda))] \} - I_0(\lambda) \} \quad (7)$$

Mit I_0 als Stromamplitude der Diode, α als Konstante für die Modulation des jeweiligen Leitungsmechanismus, R dem Widerstand in Reihe, W der LambertFunktion und V der Spannung. Nimmt die Stromamplitude (I_0) in Gleichung (7) zu, übernimmt die Strom-Spannungs-Charakteristik einen Übergang von einem exponentiellen zu einem linearen Verlauf. λ ist ein Kontrollparameter und versinnbildlicht den Speicherzustand in dem sich die Memdiode befindet und ist demnach limitiert zwischen 0 und 1.

$$\lambda(V) = \min\{\Gamma^-(V), \max[\lambda(\tilde{V}), \Gamma^+(V)]\} \quad (8)$$

Wobei ($\lambda_0=1$) den LRS und ($\lambda_0=0$) den HRS repräsentiert. Demnach beschreibt λ aus Formel (8) den Übergang zwischen LRS zu HRS und *vice versa* und kann sinnbildlich mit der Bildung und Auflösung des leitfähigen Filaments im resistiven Schaltprozess verstanden werden. Details über die weiteren hier nicht näher beschriebenen Parameter und Formeln sind in den Referenzen^{85,89,90} detailliert beschrieben.

Aus Kombination der Formeln (7) und (8) ergeben sich die Kurven aus Abbildung 4-4 (a). Abhängig von der Spannungspolarisation ist jeweils nur eine Diode innerhalb des Schaltbilds der Memdiode aktiv (siehe Abbildung 4-4 (b)). Die Sperrströme der entgegengesetzten Diode werden vernachlässigt. Zudem sind zeitabhängige Effekte, wie sie beispielsweise bei Pulsmessungen auftreten können, im derzeitigen Modell nicht berücksichtigt, können aber in Zukunft unter weiterem Aufwand implementiert werden.⁹⁰

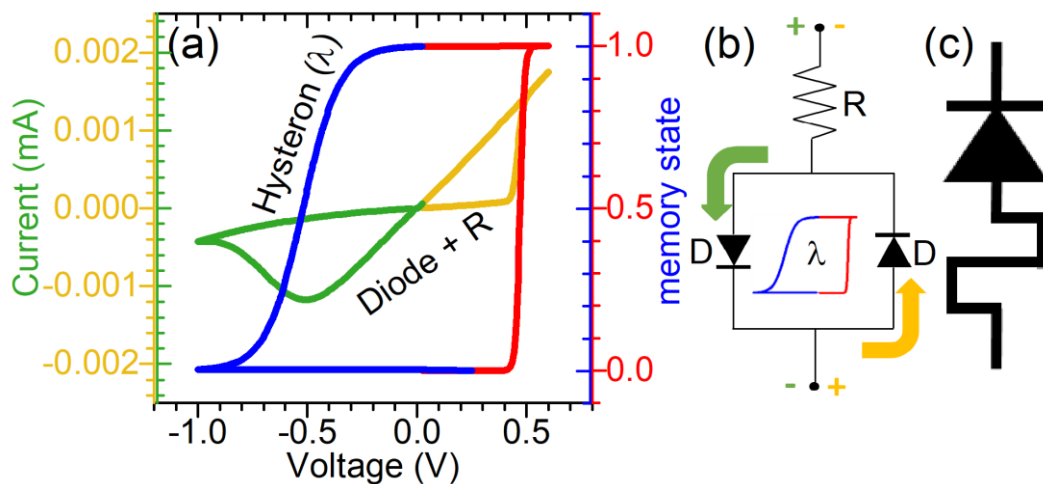


Abbildung 4-4: (a) Typische Strom-Spannungs-Charakteristik und Speicherzustandsschleife (Hysteron) für das verwendete Memdioden-Modell. In diesem Fall sind die Verläufe für positive und negative Spannungen unterschiedlich. (b) Ersatzschaltbild für die Stromgleichung (7). R bezeichnet den Serienwiderstand. Die Dioden werden durch den Speicherzustand der Vorrichtung angesteuert und je nach Stromrichtung wird jeweils eine Diode (D) aktiviert. Für (a) und (b) repräsentiert die grüne Kurve jeweils den Strom in negative Spannungsrichtung während gelb die positive Spannungsrichtung repräsentiert. (c) Elektrisches Ersatzschaltbild für die Memdiode. Übernommen aus Referenz⁸⁵.

4.1.2.2 Simulation der verschiedenen Schaltmodi

Eine Zusammenstellung aller experimentellen und simulierten Schaltmodi des untersuchten Schichtsystems ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Dies ist gleichzeitig eine Zusammenstellung und Übersicht aller in der Literatur berichteten Schaltmodi für VCM basierend auf Hafniumoxid. Dementsprechend ist das präsentierte Materialsystem, in dem nur die Sauerstoffkonzentration der Hafniumoxidschicht variiert wurde, ein ideales System zur Verbesserung des Verständnisses der dem Schaltvorgang zu Grunde liegenden Mechanismen und der Rolle der verschiedenen Elektroden im Schaltprozess.

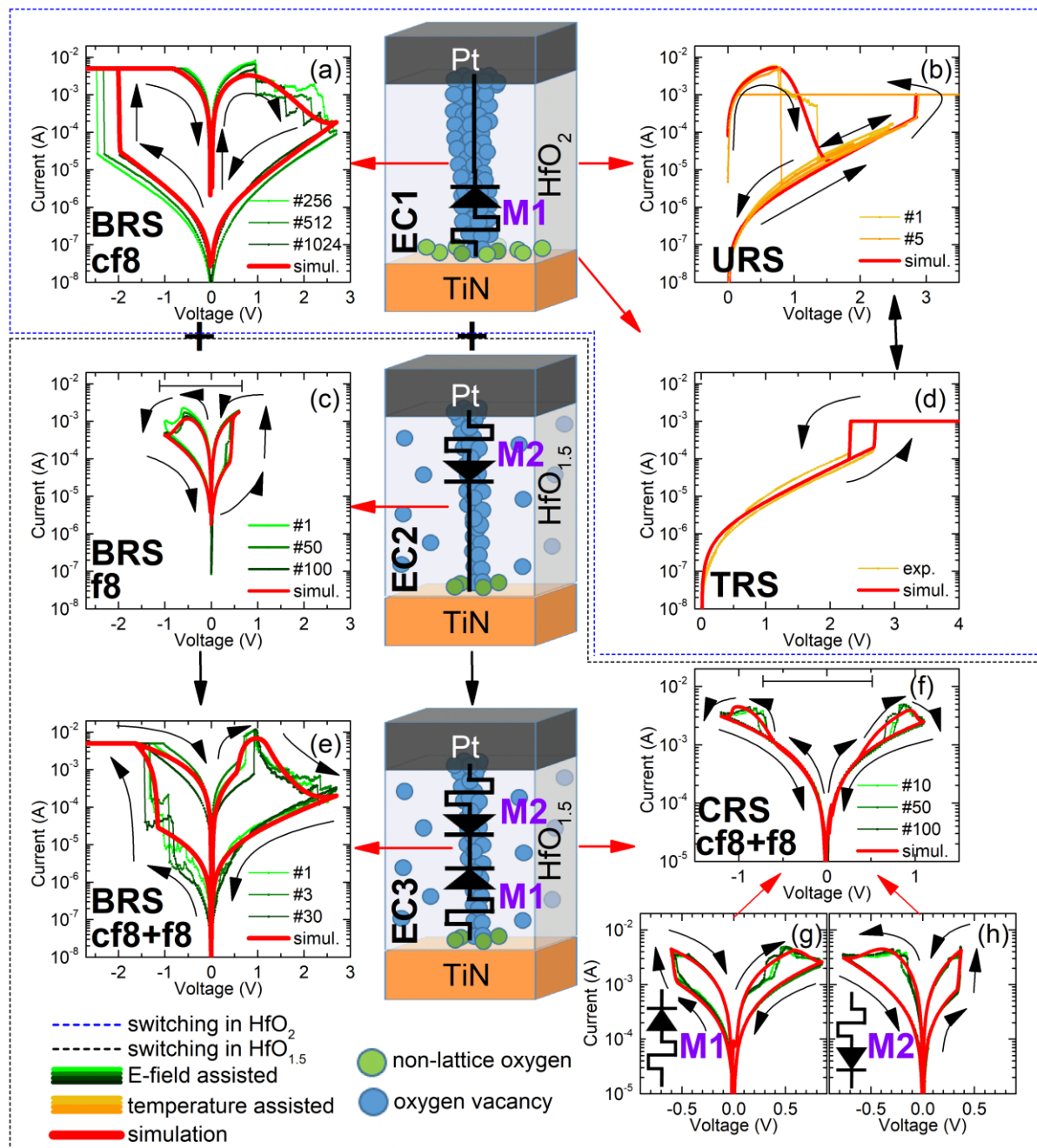


Abbildung 4-5: Der blau gepunktete Kasten enthält die Schaltmodi, die dem stöchiometrischen HfO_2 -System zugeordnet sind, während der schwarze Kasten die des defizitären $\text{HfO}_{1.5}$ -Systems beinhaltet. Die Schemata im Zentrum (EC1, EC2 und EC3) repräsentieren die verwendeten Ersatzschaltbilder für die Simulation der entsprechenden mit Pfeilen markierten Schaltmodi. M1 und M2 stellen zwei Memdioden mit entgegengesetzter Spannungspolarität dar; Die Schaltkurven werden wie folgt benannt: (a) Counter figure-eightwise bipolar resistive switching (cf8-BRS); (b) unipolar resistive switching (URS); (c) figure-eightwise bipolar resistive switching

(f8-BRS); (d) threshold resistive switching (TRS); (e) Superposition des counter figure- und figure-eightwise bipolar resistive switching (cf8+f8-BRS); (f) Complementary resistive switching (CRS) ist ebenfalls eine Überlagerung von f8- und cf8-BRS; (g) und (h) stellen extrahierte *I*-*V*-Kurven der einzelnen Dioden M1 und M2 dar, die, wenn sie in Reihe kombiniert geschaltet werden, das CRS von (f) ergeben. Grüne Kurven repräsentieren experimentelle Daten von bipolarer Natur und werden daher als E-Feld-unterstützt (E-field assisted) bezeichnet, während die gelben Kurven experimentelle Daten des unipolaren Schaltens darstellen und daher als Temperatur-unterstützt (temperature assisted) beschrieben werden. # gibt die angezeigte Zyklusnummer an. Die roten Kurven repräsentieren immer die simulierten Kurven des angewandten Modells. Übernommen von Referenz⁸⁵.

Die roten *I*-*V*-Kurven in Abbildung 4-5 stellen dabei die simulierten Kurven durch die in Kapitel 4.1.2.1 vorgestellte Kompaktmodellierung dar. Die grünen und gelben Kurven repräsentieren die experimentellen Messungen, wobei die „#-Nummern“ die Nummer des dargestellten Zyklus symbolisieren.

Die Daten innerhalb des blau gepunkteten Kastens repräsentieren dabei das Schaltverhalten und die Schaltmodi, welche innerhalb der Schichtkombination mit stöchiometrischen Hafniumoxid (HfO_2) identifiziert werden konnten. Diese beinhalten „counter figure-eightwise“ BRS (cf8-BRS, Abbildung 4-5 (a)), URS (Abbildung 4-5 (b)) und TRS (Abbildung 4-5 (d)).

Die *I*-*V*-Kurven innerhalb des schwarz gepunkteten Kastens repräsentieren hingegen die gefundenen Schaltmodi der defizitären, tetragonalen Hafniumoxidschicht ($\text{HfO}_{1.5}$). Diese können kategorisiert werden als „figure-eightwise“ BRS (f8-BRS, Abbildung 4-5 (c)), eine Kombination aus cf8- und f8-BRS (Abbildung 4-5 (e)) und CRS (Abbildung 4-5 (f)).

Dies ergibt in Kombination die Summe aller berichteten Schaltmodi in Hafniumoxid-basierter VCM. Dabei konnten alle Schaltmodi, welche innerhalb der Proben mit den stöchiometrischen Hafniumoxidschichten gefunden wurden, mit Hilfe von nur einer Memdiode simuliert werden, während für die Simulation der in der defizitären $\text{HfO}_{1.5}$ -Schicht eine zusätzlich Memdiode mit umgekehrter Polarität benötigt wird, um ihr Schaltverhalten simulieren zu können. Dieser Unterschied indiziert, dass im defizitären System ein zusätzlicher Schaltmechanismus in umgekehrter Polarität dem cf8-BRS im stöchiometrischen System überlagert ist. Dieser umgekehrt gepolte Schaltmechanismus ist das in Abbildung 4-5 (c) dargestellte f8-BRS, welcher zudem eine niedrigere Operationsspannung als das cf8-BRS des stöchiometrischen

Systems aufweist. So ergibt sich aus dem Schaltmechanismus des cf8-BRS (Abbildung 4-5 (a) für HfO_2) in Kombination mit dem f8-BRS (Abbildung 4-5 (c) für $\text{HfO}_{1.5}$) die Kombination cf8+f8-BRS (Abbildung 4-5 (e)). Dies ist durch die Ersatzschaltbilder (EC – „Equivalent Circuit“) in der Mitte von Abbildung 4-5 symbolisiert.

So besteht EC1 aus nur einer Memdiode (M1), welcher der Interaktion mit der TiN-Elektrode zugeordnet wird. EC2 besteht aus einer gegensätzlich polarisierten Memdiode (M2), welche der Interaktion mit der Pt-Elektrode zugeordnet werden kann. EC3 besteht aus einer Kombination beider Memdioden und resultiert in deren Superposition. EC2 ist dabei lediglich ein Spezialfall von EC3: Da die Memdiode M1 eine höhere Spannung (von -2,7 bis +2,7 V) zur Aktivierung benötigt als M2, kann bei Wahl einer kleineren Spannung das Verhalten von M2 isoliert werden (von -1,2 bis +1,3 V), während die Memdiode M1 in diesem Bereich lediglich als Reihenwiderstand fungiert. Dies ist die Situation für das in Abbildung 4-5 (c) dargestellte f8-BRS und wird durch EC2 symbolisiert. Die erhaltenen Simulationskurven des verwendeten Systems zeigen eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen und geben beispielsweise den Set-Prozess des f8-BRS im Reset des cf8-BRS wieder (siehe Abbildung 4-5 (e) bei ungefähr +0,8 V). Wird das angelegte Spannungsprogramm nach dem f8-BRS Set-Prozess weiter erhöht, so folgt darauf der Reset-Prozess im cf8-BRS. Für die positive Spannungsrichtung verhält es sich dabei umgekehrt: Der Set-Prozess im cf8-BRS wird gefolgt von dem Reset im f8-BRS, was zu einer Variation und Erhöhung des LRS-Widerstandlevels, verglichen mit dem reinen cf8-BRS des stöchiometrischen Systems, führt (siehe Abbildung 4-5 (a)).

Dieses Verhalten ist für die positive Spannungsrichtung in Abbildung 4-6 nochmals verdeutlicht.

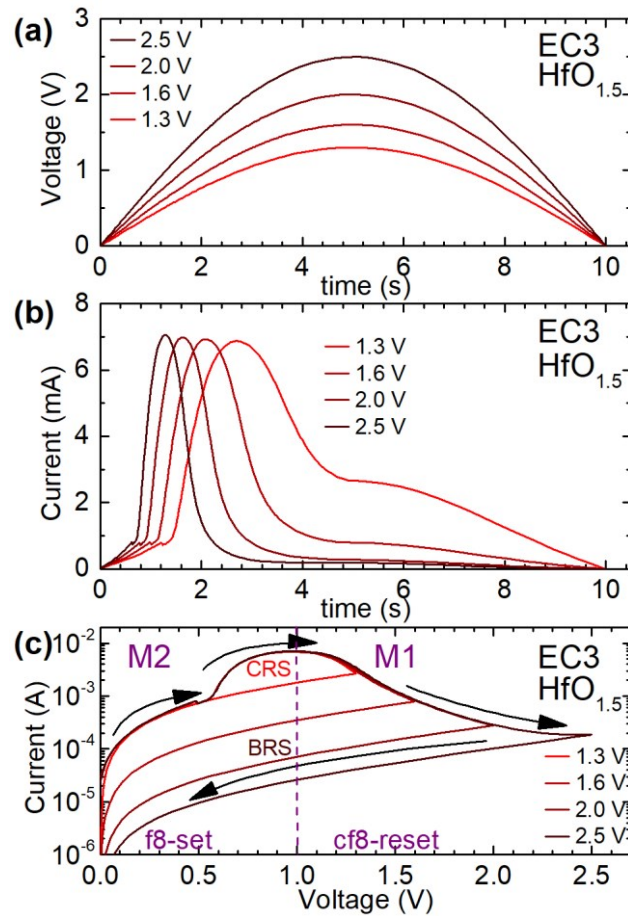


Abbildung 4-6: Simuliertes Schaltverhalten des defizitären $\text{HfO}_{1.5}$ -Systems in positiver Spannungsrichtung für das Ersatzschaltbild EC3. (a) sinusförmig angelegte Spannung aufgetragen gegen die Zeit, von hell- zu dunkelrot nimmt die maximal angelegte Spannung zu, (b) Strom gegen die Zeit für verschieden angelegte Spannungen mit demselben Farbschema, (c) resultierende I - V -Kurve des f8 + cf8-Schaltvorgangs. Man beachte, dass (c) die Zusammensetzung von (a) und (b) ist. Durch Begrenzen der Betriebsspannung auf 1,3 V kann das CRS isoliert werden. Dabei folgt auf das Set im f8-Modus (M2 - Pt| $\text{HfO}_{1.5}$) der Reset im cf8-BRS (M1 - TiN| $\text{HfO}_{1.5}$). Durch weiteres Erhöhen der Betriebsspannung wird der Reset des cf8-BRS weitergetrieben, wodurch die Speicherzelle zunehmend in einen HRS mit höheren Widerstandslevel übergeht. Übernommen von Referenz⁸⁵

Dabei wird der ausgegebene Strom für ein willkürliches Eingangssignal, in diesem Fall eine sinusförmig angelegte Spannung, mit Hilfe des vorgestellten Modells simuliert. Durch geeignete Kalibrierung des cf8- und f8-BRS im Modell, kann ein beliebiges Inputsignal in Form und Höhe verwendet werden und eine Ausgabe generiert werden. Abbildung 4-6 (a) stellt das

angelegte Spannungssignal dar, während in (b) der resultierende Strom über die Zeit dargestellt wird. Wird der Strom aus (b) gegen die Spannung aus (a) aufgetragen, so ergibt sich Abbildung 4-6 (c).

In Abbildung 4-6 wird so das Wechselspiel zwischen f8- und cf8-BRS im defizitären System deutlich. Dabei beruht das in Abbildung 4-5 (f) dargestellte CRS auf der Kombination aus f8- und cf8-BRS. Das CRS kann isoliert werden indem die angelegte Spannung auf +1,3 V begrenzt wird (siehe hellrote Kurve). So ist zunächst die Memdiode M2 bei niedrigen Spannungen (<1 V) aktiv und ein Set-Prozess führt zu einem erhöhten Stromlevel. Bei weiterer Erhöhung der Spannung wird M1 aktiv und resultiert in dem beobachteten cf8-Reset, was zu einer Verringerung des Stromlevels bzw. Zunahme des Widerstands der Speicherzelle führt. Wird die angelegte Spannung auf 1,3 V begrenzt, so ergibt sich ein ähnliches Widerstandslevel wie vor dem durchgeführten Set- und Reset-Prozess. Auf diese Weise kann der CRS aus f8- und cf8-BRS generiert werden.

Wird nun das Spannungslevel weiter als 1,3 V erhöht, so ergibt sich ein Fortschreiten des cf8-Reset-Prozesses, was wiederum zu einer Erhöhung des Speicherwiderstands führt. Der maximale Reset ist bei einer Spannung von ca. ~2,7 V erreicht und das dargestellte Verhalten entspricht dem beobachteten Reset-Verhalten aus Abbildung 4-5 (e) für cf8+f8-BRS.

Korrelation der Memdioden mit den Grenzflächen

Die Superposition der Schaltmodi gegensätzlicher Spannungspolarität aus f8- und cf8-BRS können den einzelnen Grenzflächen zugeordnet werden, wodurch die Extraktion neuer Informationen ermöglicht wird. M1 bezeichnet dabei die Memdiode, welche mit dem Sauerstoffaustausch an der TiN/HfO_x-Grenzfläche verbunden ist. M2 steht dementsprechend für die Grenzfläche Pt/HfO_x.

TiN kann Bindungen zu Sauerstoff in kovalenter und ionischer Form ausbilden, was in der Bildung von TiON resultiert.⁹¹ Die Bildung von TiON durch die Speicherung von Sauerstoff im Schaltprozess in der TiN-Elektrode wird in der Literatur beschrieben.^{27,92} Das TiON nimmt demnach aktiv im Schaltprozess teil und kann diesen auch beeinflussen.

Platin hingegen wird als inertes Edelmetall beschrieben, welches hauptsächlich katalytische Eigenschaften gegenüber Sauerstoff zeigt. Daher ergibt sich eine erniedrigte Sauerstoffbindungsenergie an der HfO_x/Pt-Grenzfläche verglichen zu der TiN/HfO_x-Grenzfläche.^{93,94} Die reduzierte Bindungsenergie an Platin in Kombination mit der Spannungsrichtung des beobachteten f8-BRS legt daher eine Korrelation mit der Pt/HfO_x-Grenzfläche mit der Memdiode M2 nahe (pos. Spannung an der Pt-Elektrode führt zu Set im

f8-BRS – negativ geladene Sauerstoffionen bewegen sich in Richtung der Pt-Elektrode). Dabei wird von einer durch das elektrische Feld induzierten Speicherung und anschließendem Austausch von mobilem Sauerstoff an der Pt/HfO_x-Grenzfläche ausgegangen, welcher bei einer niedrigeren Spannung und in entgegengesetzter Spannungsrichtung zu dem cf8-BRS stattfindet. Dementsprechend wird die Memdiode M1 und das zugehörige cf8-BRS der TiN/HfO_x-Grenzfläche zugewiesen, weil die Operationsspannungen höher und die Spannungsrichtung umgekehrt zu der Memdiode M2 sind.

Wie in Abbildung 4-5 dargestellt und auch durch die Ersatzschaltbilder EC bis EC3 verdeutlicht, nimmt die Platin-Elektrode (M2) nur in der defizitären Hafniumoxidschicht aktiv am Schaltprozess teil, während im Fall der stöchiometrischen Hafniumoxidschicht das Schaltverhalten nur von M1 dominiert wird. Dies kann durch den unterschiedlichen Sauerstoffgehalt in den Hafniumoxidschichten erklärt werden, der zu unterschiedlichen Formierprozessen führt und somit die leitfähigen Filamente und deren Form beeinflusst.

Aufgrund des gezielt eingestellten Sauerstoffdefizits in der HfO_{1.5}-Schicht liegt die benötigte Formierspannung im Bereich der Betriebsspannungen für den Set- und Resetprozess und kann daher als formierfrei bezeichnet werden. Aufgrund des eingestellten Sauerstoffdefizits ist prinzipiell keine weitere Entstehung von Sauerstofffehlstellen, sondern lediglich eine Umverteilung von Sauerstoff in der dielektrischen Hafniumoxidschicht zur Ausbildung eines leitfähigen Filaments notwendig. Dies begünstigt die Formierung eines gleichmäßiger geformten Filaments, wie beispielsweise einer zylinderförmigen Geometrie, wie schematisch in Abbildung 4-5 durch die Ersatzschaltbilder EC2 bzw. EC3 dargestellt. Zusätzlich wurde festgestellt, dass das f8-Schalten weiter stabilisiert werden kann, indem ein zweistufiger Formierprozess angewendet wird,⁸⁷ der mit einem ersten Formierschritt in der positiven Spannungsrichtung (Sauerstoff bewegt sich in Richtung Pt) beginnt, gefolgt von einem zweiten Schritt in der negativen Spannungsrichtung (Sauerstoff bewegt sich in Richtung TiN). Ein gleichmäßig geformtes Filament ermöglicht so, dass beide Elektroden im Schaltprozess aktiv teilnehmen können.

Für das stöchiometrische System (HfO₂) verhält sich der Formierprozess anders. Da vor dem Formierschritt keine, oder nur eine vergleichsweise geringe Anzahl an Sauerstoffleerstellen im System vorhanden sind, müssen für die Formierung eines leitfähigen Filaments zunächst Sauerstoffleerstellen in der Hafniumoxidschicht erzeugt werden. Die Erzeugung der Sauerstoffleerstellen in der Hafniumoxidschicht basiert unter anderem auf der Wechselwirkung mit der TiN-Elektrode und der damit verbundenen Speicherung von Sauerstoff an der TiN/HfO_x-Grenzfläche und somit der Formierung von TiON. Dies geht einher mit einem

ungleichmäßigen Sauerstoffprofil und bedingt gleichzeitig eine höhere Formierspannung von ungefähr -7 V zur Bildung eines leitfähigen Filaments. Eine erhöhte Formierspannung bedeutet, dass im Formierprozess höhere Stromüberschreitungen und wiederum stärkere Joulesche Wärme-Effekte auftreten, was zu einem weniger kontrollierten, dielektrischen Durchbruch führt. Dies erzeugt ein weniger gleichmäßig geformtes leitfähiges Filament (wahrscheinlich konisch geformt), mit einer einzigen aktiven Grenzfläche im resistiven Schaltprozess.

Im Gegensatz zu dem defizitären Hafniumoxid-System kann im stöchiometrischen System URS stabilisiert werden, welcher teilweise von TRS begleitet wird (siehe Abbildung 4-5 (b) bzw. (d)). Wie bereits in den Grundlagen (Kapitel 1.4.2) erwähnt, basieren URS und BRS auf verschiedenen zu Grunde liegenden Mechanismen im Schaltprozess und werden von unterschiedlichen Parametern dominiert. So wird das BRS eher vom angelegten elektrischem Feld dominiert und das URS mehr von lokalen Temperatureffekten wie Joulescher Wärme gesteuert.⁶

Im BRS wird die Sauerstoffmigration hauptsächlich durch das angelegte Feld dominiert, auch wenn hier Joulesche-Effekte ebenfalls auftreten. Daher ist die Sauerstoffmigration entlang des elektrischen Feldes gerichtet und somit senkrecht zu den Elektroden.

Im URS werden diese thermischen Einflüsse durch hohe lokale Stromdichten und einhergehend durch hohe lokalen Temperaturen in der Filament-Umgebung bzw. im Bereich der virtuellen Kathode (im HRS - bei teilweise aufgelösten Filamenten) hervorgerufen. Dies führt zu der durch Fick-Diffusion (entlang eines Konzentrationsgradienten) und durch Thermophorese^{6,95} (entlang eines Temperaturgradienten) induzierte Sauerstoffmigration als Basis für den resistiven Schaltprozess im URS. Dadurch ergibt sich eine laterale Sauerstoffmigration in der Hafniumoxidschicht parallel zu den Elektroden.

Für die Simulation des TRS- und URS-Verhaltens ist ebenfalls lediglich eine Memdiode nötig, sodass alle Schaltmodi des stöchiometrischen Systems mit einer einzelnen Memdiode dargestellt werden können. Das gefundene TRS tritt innerhalb der URS-Zyklen wiederholt auf und wird einem thermischen „Runaway“-Prozess zugeschrieben, wie z.B. einer unzureichenden Wärmeableitung,²⁹ was zur Ausbildung eines instabilen Filaments führt, welches sich bei Reduktion des angelegten Feldes wieder auflöst.

Durch die Korrelation der Memdioden M1 und M2 mit den beiden Grenzflächen (Elektroden) lassen sich neue Informationen aus dem Schaltvorgang extrahieren, die ohne eine Simulation

nicht zugänglich sind. Dies kann am Beispiel des CRS in Abbildung 4-5 (f-h) dargestellt werden. So ist in Abbildung 4-5 (f) das CRS-Verhalten des defizitären Systems dargestellt, was durch EC3 bzw. der antiseriellen Kombination von M1 und M2 simuliert werden kann. Dabei ist der Ausgangszustand bzw. der Speicherzustand der beiden Memdioden jeweils umgekehrt, sodass sich jeweils eine Memdiode im HRS und die andere Memdiode im LRS befindet, bevor ein CRS-Zyklus gestartet wird.

Dadurch, dass durch die beiden Memdioden M1 und M2 der gleiche Strom fließt, ist das System hinreichend definiert und die I - V -Kennlinie der einzelnen Memdioden kann extrahiert werden (siehe Abbildung 4-5 (g) für M1 bzw. (h) für M2). Dadurch ergeben sich neue Informationen. So kann beispielsweise der Spannungsabfall an den beiden Grenzflächen während eines CRS-Zyklus extrahiert werden, was beispielsweise in Abbildung 4-7 dargestellt ist.

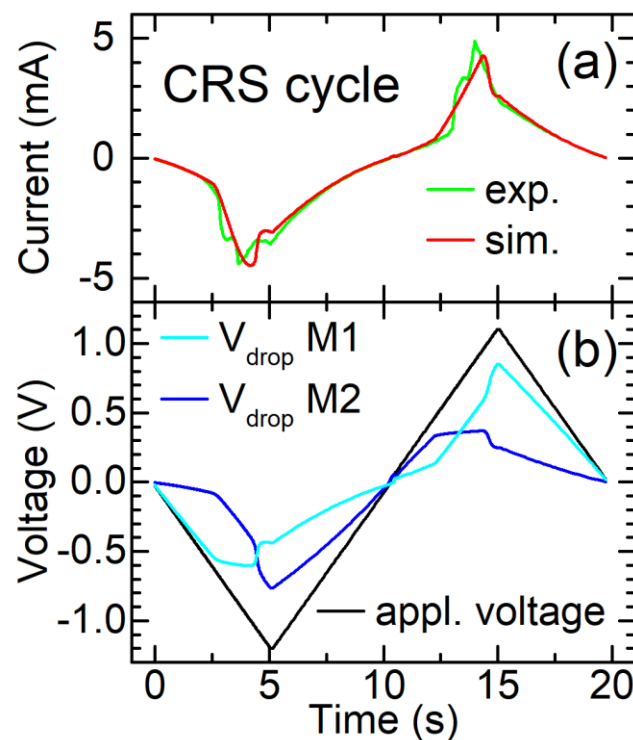


Abbildung 4-7: (a) Strom- und (b) Spannungs-Zeit-Verlauf innerhalb eines Schaltzyklus des CRS-Modus (wie in Abbildung 4-5 (f) dargestellt). (a) Die grüne Kurve ist der experimentelle Stromverlauf, während die rote Kurve den simulierten Strom durch beide Memdioden darstellt. (b) Die schwarze Kurve zeigt das angelegte Spannungsprogramm ab 0 V in Richtung -1,2 V, gefolgt von einem linearen Spannungsanstieg auf +1,2 V und zurück zu 0 V. Die

cyanfarbige und blaue Kurve sind die entsprechenden Spannungsabfälle an den einzelnen TiN|HfO_x (M1) und Pt|HfO_x (M2) - Grenzflächen (Memdioden). Übernommen von Referenz⁸⁵.

In Abbildung 4-7 (a) ist der Strom-Verlauf eines CRS-Zyklus gegen die Zeit aufgetragen. Die grüne Kurve gibt dabei den experimentellen Verlauf des Stroms dar, während die rote den Fit der Simulation darstellt.

Dabei sind die verwendeten Parameter für die Simulation die folgenden:

- M1 (TiN|HfO_x): $I_{\min}=6.0 \cdot 10^{-4}\text{A}$, $I_{\max}=9.0 \cdot 10^{-3}\text{A}$, $\alpha=2.2\text{eV}^{-1}$, $R=70\Omega$, $V^+=0.6\text{V}$, $V^-=-0.6\text{V}$, $\eta^+=100\text{V}^{-1}$, $\eta=15\text{V}^{-1}$ und $\lambda_0=0$.
- M2 ($\text{HfO}_x|\text{Pt}$): for M2: $I_{\min}=6.0 \cdot 10^{-4}\text{A}$, $I_{\max}=7.0 \cdot 10^{-3}\text{A}$, $\alpha=2.2\text{eV}^{-1}$, $R=10\Omega$, $V^+=0.37\text{V}$, $V^-=-0.4\text{V}$, $\eta^+=100\text{V}^{-1}$, $\eta=10\text{V}^{-1}$, and $\lambda_0=1$.

Mit Hilfe der Simulation kann anschließend aus der angelegte Spannung der Spannungsabfall über den einzelnen Memdioden M1 und M2 bzw. an den einzelnen Grenzflächen TiN|HfO_x und $\text{HfO}_x|\text{Pt}$ extrahiert werden (siehe Abbildung 4-7 (b)). Dabei stellt die schwarze Kurve den Verlauf der angelegten Spannung dar, während die blaue und cyanfarbige Kurve den Spannungsabfall an der Memdiode M1 (TiN|HfO_x) bzw. M2 ($\text{HfO}_x|\text{Pt}$) darstellen.

Der CRS-Zyklus beginnt für M1 im HRS und für M2 im LRS. Wird nun die Spannung in negativer Richtung erhöht, so ist zu erkennen, dass zunächst der Großteil der Spannung an M1 abfällt bis ein Set im cf8-BRS-Modus den Widerstand von M1 reduziert und die gemessene Stromstärke zunimmt. Durch die Reduktion des Widerstands von M1 steigt der Spannungsabfall an M2 unmittelbar an. Dies führt bei zunehmender Spannung zu einem Reset für M2, was die allgemeine Stromstärke verringert. Wird die Spannung wieder auf null reduziert, ist ein CRS Zyklus für die negative Spannungsrichtung vollendet. In positiver Spannungsrichtung ist der prinzipielle Ablauf identisch, lediglich mit umgekehrten Verhalten von M1 und M2. Dabei ist der Abfall der Spannungen an den Grenzflächen keinesfalls intuitiv. Daher ist diese Art der Analyse von größter Bedeutung, um die Rolle jeder Schnittstelle im Schaltprozess identifizieren zu können. Diese Informationen können dann weiter angewendet werden, um die Eigenschaften der Speicherzellen gezielt einzustellen und um das allgemeine Verständnis des Schaltprozesses zu erweitern. Das gleiche Verfahren kann auf die anderen untersuchten Schaltmodi angewendet werden, dies erfordert jedoch die Anwendung von Algorithmen, um die einzelnen Parameter für eine Modellierung mit dem bestmöglichen Fit zu den experimentellen Daten zu ermitteln.

4.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation und weiterer Ausblick

Mit Hilfe eines Kompaktmodells, basierend auf maximal zwei antiseriell verschalteter Memdioden, konnten alle in der Literatur beschriebenen Schaltmodi simuliert werden. Dabei konnten alle in der stöchiometrischen Hafniumoxidschicht identifizierten Schaltmodi mit Hilfe einer einzelnen Memdiode dargestellt werden. Für die Simulation aller in dem defizitären System gefundenen Schaltmodi müssen hingegen zwei antiseriell geschaltete Memdioden verwendet werden, um eine geeignete Übereinstimmung zu erlangen. Diese Studie unterstreicht das in Referenz⁸⁷ vorgestellte Modell, wobei mit Hilfe der Modellierung des Schaltverhaltens weitere Erkenntnisse über den Schaltprozess gewonnen werden konnten.

Durch die Korrelation der einzelnen Memdioden mit den Grenzflächen der Schichtstruktur kann nun der genaue Ablauf des CRS nachvollzogen werden und die einzelnen Spannungsabfälle an den Grenzflächen extrahiert werden.

Zudem ist das für die Simulation verwendete Einzel- oder Zwei-Memdioden-Modell in einem weiten Bereich anwendbar. Während für das vorgestellte System die beobachteten überlagerten Schaltmechanismen auf die verschiedenen Grenzflächen bezogen wurden, kann es auch auf andere Systeme ausgedehnt werden. Zu solchen Systemen gehört unter anderem das Mehrschicht-System TiN/HfO₂/Hf/HfO₂/TiN. Für diese Systeme wurde bereits gezeigt, dass sie CRS auf Grund von zwei antiseriell geschalteten resistiven Speicherzellen aufweisen.³⁰

Des Weiteren stellt die erfolgreiche Kooperation mit Prof. Enrique Miranda den Grundstein für ein gemeinsam verfasstes und eingereichtes DFG-Projekt dar. Das demonstrierte Modell soll in diesem um intermediäre Widerstandsniveaus und Zeiteffekt, wie im gepulsten Schalten, erweitert werden. Mit der Simulation mehrerer in reihe- oder parallel geschalteter Speicherzellen soll auf diese Weise ein derzeit fehlendes Modell zur Simulation neuronaler Netzwerke entwickelt werden. In diesem gemeinsamen Projekt ist eine weitere enge Zusammenarbeit mit Prof. Miranda in Form eines Mercator-Fellows geplant, bei welchem Prof. Miranda unter anderem einen in der ATFT-Gruppe angestellten Doktoranden in der Simulation resistiver Speicherzellen unterweist.

4.2 Oxygen Engineering – gezielte Manipulation des Sauerstoffgehalts – in Yttriumoxid

In diesem Kapitel wird das Materialsystem Yttriumoxid als funktionales Dielektrikum in resistiven Speichern demonstriert. Hierzu sollen zunächst in Kapitel 4.2.1 die Beweggründe der Verwendung von Yttriumoxid in resistiven Speichern vorgestellt werden, bevor in Kapitel 4.2.3 die verwendeten Wachstumsparameter erläutert werden. Der Einfluss auf die strukturellen und optischen Eigenschaften der Yttriumoxidfilme wird in 4.2.3 beschrieben. Daraufhin wird der Einfluss auf das resistive Schaltverhalten in Kapitel 4.2.4 zusammengefasst, wobei detailliert auf den Effekt der Sauerstoffmanipulation auf die Formierspannung (Kapitel 4.2.4.1), die Dynamik des Schaltvorgangs (Kapitel 4.2.4.2) und das Auftreten vermehrter intermediärer Widerstandszustände nahe quantisierter Leitungszustände (Kapitel 4.2.4.3) eingegangen wird. Weitergehend wird die Quantisierung von Leitungszuständen (Kapitel 4.2.4.4), sowie das Modell der beobachteten Einflüsse des Sauerstoffgehalts auf das Schaltverhalten (Kapitel 4.2.4.5) betrachtet. Anschließend wird ein ausgewähltes Schichtsystem mit mittlerem Sauerstoffdefizit ausgewählt und die Ansteuerung verschiedener Schaltmodi (Kapitel 4.2.5) und die Attraktivität Yttriumoxid-basierter resistiver Speicherzellen für neuromorphe Anwendungen in Kapitel 4.2.6 demonstriert. Abschließend werden in Kapitel 4.2.7 die Ergebnisse für Yttriumoxid-basierte Speicher nochmals zusammengefasst und hinsichtlich möglicher Anwendungen und weiterer Schritte diskutiert.

4.2.1 Motivation der Verwendung von Yttriumoxid in resistiven Speichern

Während die für das resistive Schalten am häufigsten untersuchten Systeme Hafnium- und Tantaloxid entweder über einige wenige oder eine Vielzahl an möglichen Valenzzuständen verfügen, besitzt Yttriumoxid hauptsächlich einen bekannten Valenzzustand von +3. Allein deshalb wäre es interessant Yttriumoxid in dem gleichen Schichtsystem von TiN- und Pt-Elektroden zu untersuchen. Des Weiteren ergibt sich durch die limitierte Anzahl der möglichen Valenzen eine hohe initiale Defektdichte im Kristallgitter von Yttriumoxid.

Yttriumoxid kristallisiert präferiert als raumzentriertes kubisches Sesquioxid. Dabei bleibt aufgrund des einzig stabilen Valenzzustandes von +3 ein Viertel der Anionengitterplätze unbesetzt. Dies gilt als Grundlage für die niedrige gemessene Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion im Bulk, in Höhe von 19.580 cal/mol (~0,85 eV).⁹⁶ Zudem wird Yttriumoxid in der Literatur als schneller Ionenleiter beschrieben.⁹⁷

Verschiedene Gruppen haben eine Ausbildung von Ketten von Sauerstoffleerstellen im System prognostiziert und teilweise mittels TEM untersucht^{84,98}, obwohl sich die Ausrichtung untereinander teilweise unterscheidet.⁹⁹ Dies könnte die Ausbildung von leitfähigen Filamenten und einen Sauerstoff- und Stromtransport durch die Yttriumoxidschicht erleichtern und begünstigend für die Anwendung in resistiven Speichern sein.

Yttrium gehört zu der Gruppe der seltenen Erden, gilt aber nicht als seltenes Element, da es etwa 31 ppm der Erdkruste ausmacht.¹⁰⁰ Durch seine hohe dielektrische Konstante von 14-17,¹⁰¹⁻¹⁰³ Bandlücke von 5,5-6,2 eV,⁵⁷⁻⁵⁹ Durchbruchsspannung und Leitungsband-Off-Set,⁹⁷ wurde Yttriumoxid als möglicher Ersatz für Siliziumoxid für Gate-Dielektrika Feldeffekttransistoren intensiv untersucht.^{56,104} So wurden verschiedene ALD-Prozesse und das Wachstum auf Si/SiO₂ weitreichend untersucht,¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ weshalb eine Grundlage für CMOS-Kompatibilität für dieses System gegeben ist. All diese Eigenschaften, aber insbesondere die hohe Defektdichte, machen Yttriumoxid besonders interessant für die Anwendung in resistiven Speichern.

In dieser Studie wird der Effekt der Sauerstoffmanipulation auf Yttriumoxid-basierte resistive Speicher demonstriert. Durch Einstellen des Sauerstoffgehalts ist es möglich, (i) die Formierspannung zu verringern, (ii) die nötigen Operationsspannungen des Schaltprozesses zu verringern, wodurch (iii) die dissipierte Energie innerhalb des Schaltprozesses und (iv) die Variabilität innerhalb der Vorrichtung verringert werden kann, und dadurch (v) vermehrter Zugang zu quantisierten Zwischenleitzuständen möglich wird.

Diese verbesserte Ansteuerbarkeit korreliert mit der reduzierten abgegebenen Energie an das System und der damit verbundenen verringerten lokalen Wärmeabgabe. Dies wird zusätzlich durch eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit sauerstoffreduzierter Schichten unterstützt, da eine erhöhte Defektdichte und damit einhergehende freie Ladungsträgerkonzentration den Wärmetransfer erleichtert. Dadurch wird das Schalten stärker von dem angelegten Feld dominiert und weniger durch thermisch induzierte Prozesse, wie Fick-Diffusion oder Soret-Kräfte beeinflusst. Auf diesem Weg kann die Steuerbarkeit des Schaltprozesses erhöht werden.

Darüber hinaus wirkt die gleichmäßige Defektdichte von Sauerstoffleerstellen, die durch geeignete Sauerstoffmanipulation gezielt eingestellt werden kann, als Defektreservoir, welches eine bessere Kontrolle über das leitfähige Filament beim Formierungs-, Set- und Resetprozess ermöglicht. In dieser Studie wird die Sauerstoffmanipulation der Dielektrika-Schicht als leistungsfähiges Werkzeug zur weiteren Verbesserung der Steuerbarkeit des

Schaltprozesses demonstriert. Die verbesserte Zugänglichkeit quantisierter Widerstandszustände bei den Set- und Resetvorgängen ebnet zudem den Weg zu Multibit-Speichern und Anwendbarkeit für neuromorphe Applikationen.

4.2.2 Verwendete Wachstumsparameter

Die verwendeten Wachstumsparameter der funktionalen und sauerstoffmanipulierten Yttriumoxidschichten sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Die variierten Wachstumsparameter der einzelnen Schichten sind in **fett** hervorgehoben.

Tabelle 4-1: Wachstumsparameter der untersuchten Yttriumoxidschichten.

Schicht	Material	T °C	Gas	η sccm	P mBar	rf-power W	Rate Å/s
1	YO _x	425	O ₂	0,1	6,5x10 ⁻⁶	200	1,0
2	YO _x	425	O ₂	0,2	3,5x10 ⁻⁷	200	1,0
3	YO _x	425	O ₂	0,3	1,7x10 ⁻⁷	200	1,0
4	YO _x	425	O ₂	0,5	1,5x10 ⁻⁷	200	1,0
5	YO _x	425	O ₂	1,0	1,1x10 ⁻⁷	200	0,25

Für die Analyse der optischen Eigenschaften wurden die Yttriumoxidschichten auf doppelseitig polierte c-cut Saphirsubstrate abgeschieden. Die resistiven Speicherzellen hingegen wurden auf von CEA-LETI bereitgestellten TiN-Elektroden auf M1(Aluminium) auf Silizium-Substraten abgeschieden.

4.2.3 Einfluss auf die strukturellen und optischen Eigenschaften von Yttriumoxid

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Manipulation des Sauerstoffgehalts in Yttriumoxidschichten auf ihre strukturellen und optischen Eigenschaften demonstriert.

Abbildung 4-8 (a) zeigt das Röntgenbeugungsmuster der unterschiedlichen Yttriumoxidschichten: Für Filme, die bei niedrigen Oxidationsbedingungen abgeschieden wurden (blaue Kurven, Abscheidung mit 0,1 und 0,2 sccm) erscheint nur eine

Wachstumsorientierung, nämlich von kubischem Yttriumoxid (222), was auf ein stark texturiertes Wachstum hinweist. Für höhere Oxidationsbedingungen (0,3 sccm und darüber) erscheint eine zusätzliche Schulter bei höheren 2θ -Werten, welche der monoklinen ($40\bar{2}$) Phase zugeordnet werden kann.

Die Tauc-Diagramme, die aus UV/Vis-Transmissionsmessungen für die am wenigsten und am meisten oxidierte Yttriumoxidschicht resultieren, sind in Abbildung 4-8 (b) bzw. (c) dargestellt. Die Analyse der Transmissionsmessungen aller Schichten zeigt eine Abnahme der Bandlücke mit abnehmendem Sauerstoffgehalt der Filme (siehe Abbildung 4-8 (d)). Die direkte Bandlücke nimmt um über 0,2 eV und die indirekte Bandlücke um über 1 eV ab. Die detaillierten Werte sind in Tabelle 4-2 aufgetragen.

Der Einfluss der Einstellung des Sauerstoffgehalts wird bereits durch das optische Erscheinungsbild der Yttriumoxidschichten ersichtlich (siehe Abbildung 4-8 (e)): Die mit hohem Sauerstofffluss (1,0 bis 0,3 sccm) gewachsenen Schichten sind für das Auge transparent, während die Schichten mit geringerem Sauerstofffluss eine geringere Transparenz mit gleichzeitig zunehmender Graustufe aufweisen.

Es ist zu beachten, dass sich das optische Erscheinungsbild und die Höhe der Bandlücken am deutlichsten ändern, sobald der Anteil der monoklinen Phase der Schichten verschwindet (Übergang von 0,3 zu 0,2 sccm Sauerstofffluss).

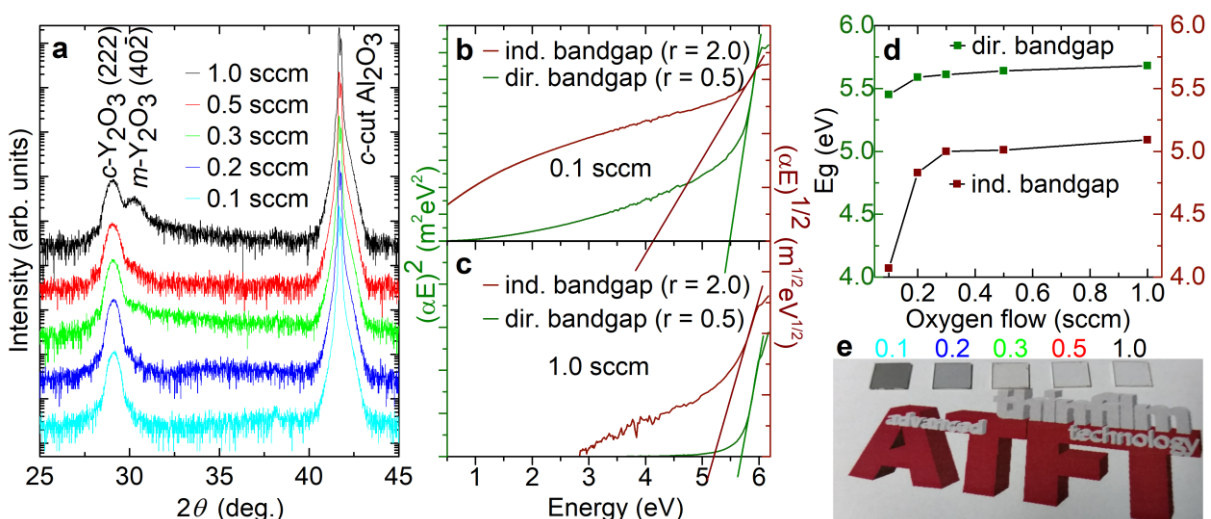


Abbildung 4-8: (a) Röntgenbeugungsmuster für die unter unterschiedlichen Oxidationsbedingungen gewachsenen YO_x-Schichten. Der Sauerstofffluss durch die rf-Quellen wurde beim Wachstum zwischen 0,1 und 1,0 sccm variiert. (b) und (c) zeigen Tauc-Plots von UV/Vis-Transmissionsmessungen für die Yttriumoxidschichten, die

bei den niedrigsten (0,1 sccm) bzw. höchsten (1,0 sccm) Oxidationsbedingungen gewachsen wurden. (d) Übersicht der direkten und indirekten Bandlücke der Yttriumoxidschichten für unterschiedliche Oxidationsbedingungen. Die Linien dienen nur als Orientierungshilfe für den Leser. (e) Aufnahme der fünf verschiedenen Yttriumoxidschichten. Für die drei höchsten Oxidationsbedingungen sind die Filme transparent. Bei weiterer Reduktion der Oxidationsbedingung nimmt die Graustufe der Schichten zu und die Transparenz ab. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Die Dicke der Yttriumoxidschicht wurde für einen Sauerstofffluss von 0,5 sccm auf 15 nm kalibriert. Ein Schichtdickengradient von dünn (hoher Sauerstoffgehalt) zu dick (geringer Sauerstoffgehalt) wurde eingestellt, um einen klaren Trend der Formierspannungsabhängigkeit von der Manipulation des Sauerstoffgehalts darstellen zu können und Einflüssen durch etwaige Schichtdickenvariationen vorzubeugen. Die genauen Dicken der einzelnen Schichten sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst und wurden aus den gemessenen Röntgenreflektometriedaten (XRR) (siehe Abbildung 4-9) unter Verwendung von RCRefSim extrahiert.¹⁰⁹

Die XRR-Daten zeigen ungedämpfte Oszillationen bis zu einem Winkel von mehr als 6°, was auf eine niedrige Grenzflächen- und Oberflächenrauigkeit der gewachsenen Schichten hinweist. Der kritische Winkel des XRR (siehe Vergrößerung in Abbildung 4-9) nimmt mit abnehmenden Oxidationsbedingungen kontinuierlich ab, was eine Zunahme der Elektronendichte für weniger oxidierte Yttriumoxidfilme bedeutet.

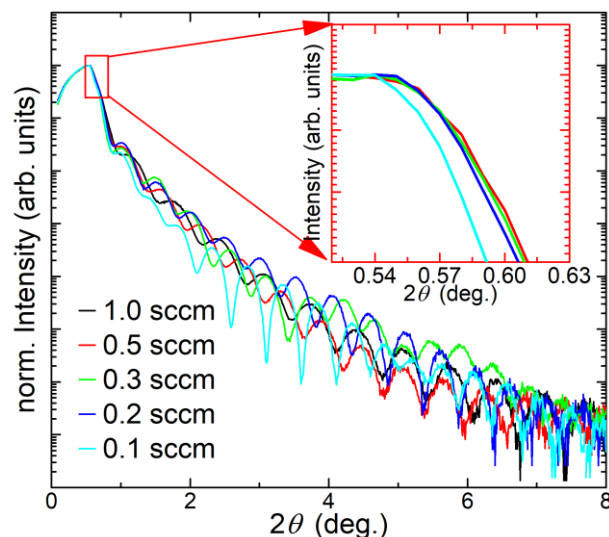


Abbildung 4-9 Röntgenreflexionsmuster (XRR) für die bei unterschiedlichen Oxidationsbedingungen gewachsenen YO_x-Schichten (0,1 bis 1,0 sccm). Die ungedämpften Oszillationen bis zu 8° deuten

auf eine glatte Grenzfläche und Oberfläche der Yttriumoxidschichten hin. Übernommen von Referenz ¹⁰⁸.

Die gleichen Wachstumsbedingungen der zuvor untersuchten Schichten wurden für das Schichtwachstum auf (100)Silizium-Substraten/SiO/Cu:Al/TiN angewendet. Diese Substrat-Elektroden-Kombination wurde von dem Projektpartner CEA-LETI bereitgestellt.

Das in Abbildung 4-10 (a) dargestellte Röntgenbeugungsmuster ist für die Schichtkombination (100)Silizium-Substraten/SiO/Cu:Al/TiN/YO_x aufgenommen worden. Anschließend wurde Platin, gefolgt von Gold mittels Kathodenzerstäubung als funktionale Elektroden abgeschieden. Die Testzellenstruktur wurde durch Fotolithographie auf eine Fläche von 30x30 µm² begrenzt.

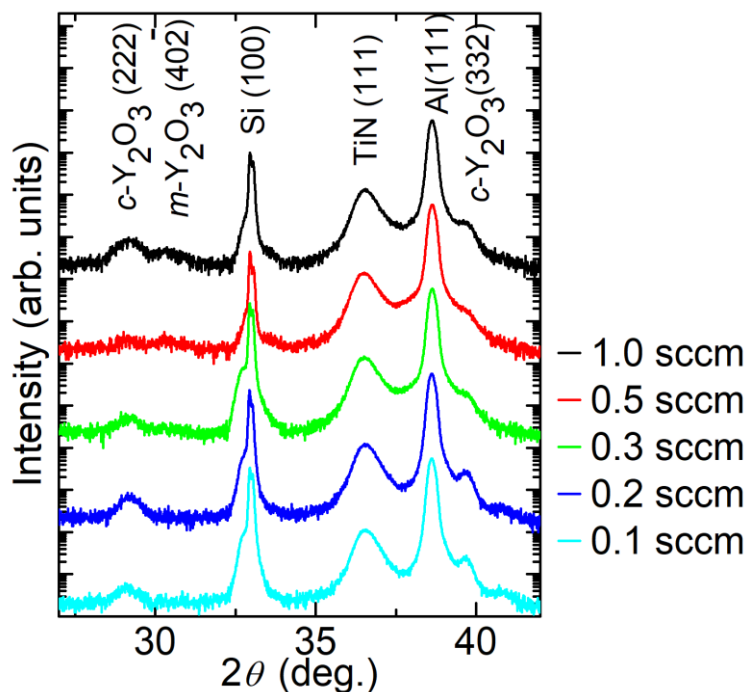


Abbildung 4-10: Röntgenbeugungsmuster für die auf ihr resistives Schaltverhalten hin untersuchten Speicherzellen. Die Yttriumoxidschichten wurden mit den zuvor beschriebenen Wachstums- und Oxidationsbedingungen auf (100)-orientiertem Silizium-Substrat/Cu:Al/TiN abgeschieden. Die Wachstumsbedingungen der Yttriumoxidschichten sind die gleichen wie für die zuvor diskutierten Schichten auf c-cut Saphir. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Die Aluminium- und TiN-Schichten zeigen hauptsächlich eine präferierte (111)-Orientierung. Ähnlich wie bei dem zuvor beschriebenen Wachstum auf *c*-cut Al_2O_3 , zeigen die Yttriumoxidschichten eine Koexistenz von monoklinem und kubischem Phasenanteil (kubisch (222) und monoklin ($40\bar{2}$)) für ein Wachstum unter hohen Sauerstoffbedingungen ($>0,2$ sccm). Allerdings zeigt das XRD zudem einen Beitrag von kubischem (332) Yttriumoxid für alle Schichten. Durch eine Reduktion des Sauerstoffflusses unter $0,3$ sccm, kann wie zuvor die kubische Phase der Yttriumoxidschichten isoliert abgeschieden werden.

Alle Yttriumoxidschichten auf (100)-orientiertem Silizium-Substrat/Al/TiN wurden nach dem Wachstum mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Dabei wurden die Proben mit einer Transferkammer von der Wachstumskammer zur XPS-Kammer ohne brechen des Vakuums transportiert. Die Aufnahmen der Y3d- und O1s-Spektren aller Schichten sind in Abbildung 4-11 (a) bzw. (b) aufgetragen. Die Analyse der aufgenommenen Y3d- und O1s-Spektren der unter den höchsten Oxidationsbedingungen gewachsenen Yttriumoxidschicht ist in Abbildung 4-11 (c) bzw. (d) dargestellt. Zum Vergleich ist die Analyse der Y3d- und O1s-Spektren der unter den niedrigsten Oxidationsbedingungen gewachsenen Schicht in Abbildung 4-11 (e) bzw. (f) dargestellt. Eine Analyse aller aufgenommenen XPS-Spektren ist im Anhang in Abbildung 5-1 dargestellt. Diese Analyse bildet die Grundlage der in Tabelle 4-2 abgebildeten Y-O-Verhältnisse.

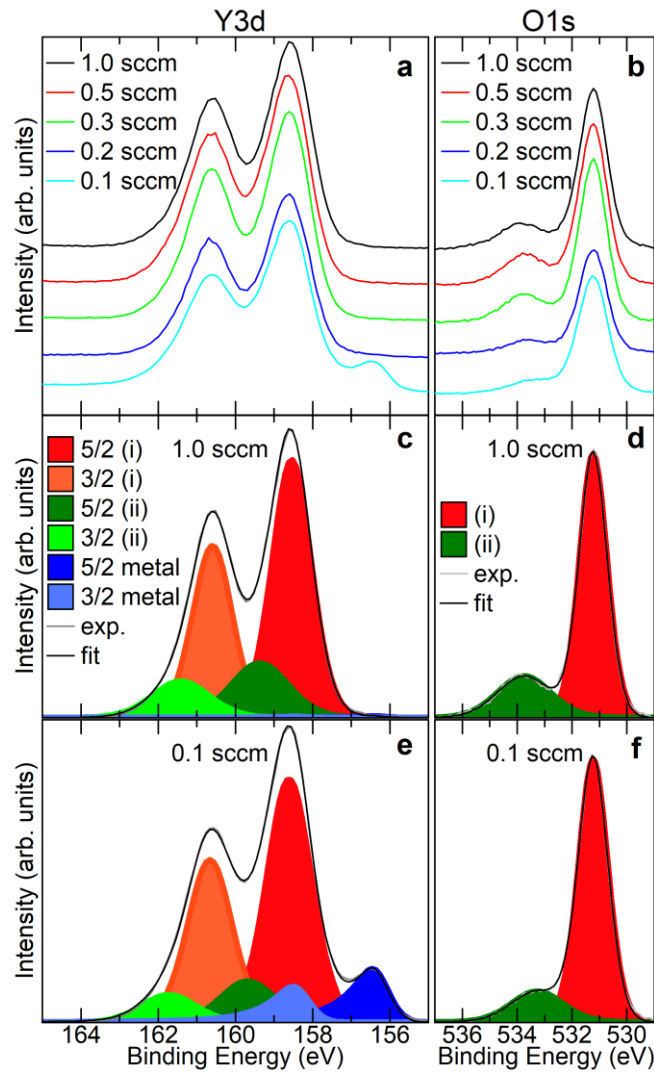


Abbildung 4-11: Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Auswertung der (a) Y3d- und (b) O1s-Spektren der auf Si(100)/Al/TiN gewachsenen Yttriumoxidschichten. (c) Y3d- und (d) O1s-Spektren der Yttriumoxidschicht, welche mit 1,0 sccm Sauerstofffluss abgeschieden wurde. (e) Y3d- und (f) O1s-Spektren mit zugehörigen Fits für die mit 0,1 sccm Sauerstofffluss gewachsene Yttriumoxidschicht. Die blauen Flächen geben Rückschluss auf den metallischen Anteil an Yttrium. Für eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten müssen zwei unterschiedliche Beiträge (hier mit (i) und (ii) bezeichnet) von 5/2 und 3/2 angenommen werden. Die O1s zeigen ebenfalls zwei unterschiedliche Peaks (i) und (ii). Es wurde festgestellt, dass das Verhältnis der Flächen von (ii) und (i) für die O1s- und Y3d-Spektren innerhalb jeder Yttriumoxidschicht vergleichbar ist. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Bei Vergleich der Y3d-Spektren der am höchsten und am niedrigsten oxidierten Schichten wird deutlich, dass ein zusätzlicher Beitrag für die Schicht, welche bei 0,1 sccm Sauerstofffluss gewachsen wurde, zu erkennen ist. Dieser Beitrag ist metallischem Yttrium zuzuordnen. Dieser metallische Beitrag hat ebenfalls einen Einfluss auf die in Abbildung 4-12 dargestellten Valenzbandspektren der individuellen Schichten: Für die Schicht, welche bei 0,1 sccm Sauerstofffluss gewachsen wurde sind elektronische Zustände in der Bandlücke erkennbar.

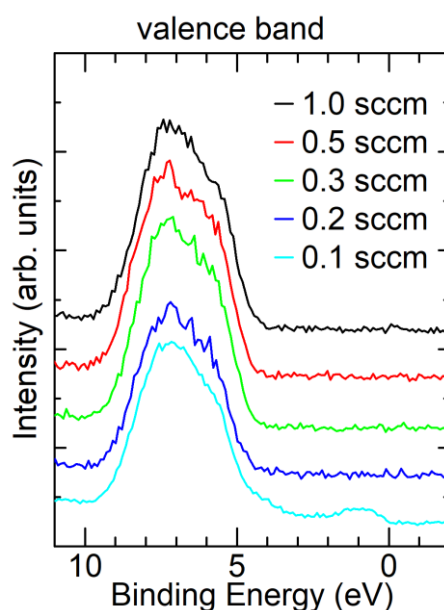


Abbildung 4-12: Valenzbandspektren für die bei verschiedenen Oxidationsbedingungen gewachsenen Yttriumoxidschichten. Für den am wenigsten oxidierten Film (0,1 sccm) sind elektronische Zustände in der Bandlücke erkennbar. Die Spektren wurden auf das Fermi-niveau ausgerichtet, das den elektronischen Zuständen in der Bandlücke der am wenigsten oxidierten Yttriumoxidschicht entspricht. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Für eine geeignete Analyse und einen guten Fit zu den experimentell aufgenommenen Spektren, muss für das Y3d-Spektrum der einzelnen Schichten zwei Dubletts verwendet werden, welche in der Abbildung 4-11 als (i) und (ii) indiziert sind. In den Sauerstoffspektren sind ebenfalls zwei Beiträge, (i) und (ii), notwendig, um eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten erlangen zu können. Das Verhältnis dieser beiden Beiträge (i und ii) stimmt innerhalb der einzelnen Schichten für das Sauerstoff- und Yttrium-Signal gut überein. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass beide auf der gleichen Ursache beruhen.

Die Peak-Positionen von $Y3d_{5/2}$ und $Y3d_{3/2}$ für Beitrag (i) liegen bei 158,5 eV bzw. 160,6 eV.^{55,110} Für Fall (ii) liegen die Peakpositionen von $Y3d_{5/2}$ bei 159,5 eV und für $Y3d_{3/2}$ bei 161,6 eV für alle Oxidationsbedingungen, mit Ausnahme des mit 0,1 sccm Sauerstofffluss abgeschiedenen Films, der eine Peakverschiebung von $Y3d_{5/2}$ und $Y3d_{3/2}$ von 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien zeigt. Die chemische Verschiebung zwischen Fall (i) und (ii) beträgt daher etwa 1,2 eV für die am wenigsten oxidierte Schicht (0,1 sccm) und etwa 1,0 eV für alle bei höheren Oxidationsbedingungen gewachsenen Schichten.

Wie bereits erwähnt, ist ein zusätzlicher metallischer Beitrag (dargestellt durch die blauen Flächen in Abbildung 4-11 (c) und (e)) erforderlich, um eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der gewachsenen Schichten zu erzielen. Dieser ist in der mit einem Sauerstofffluss von 0,1 sccm gewachsenen Schicht am dominantesten. Für die O1s-Spektren sind wiederum zwei Peaks, (i) und (ii), ersichtlich. Während der Peak (i) bei einer Bindungsenergie von 531,2 eV konstant bleibt, ist der Peak (ii) um 0,5 eV von 533,2 (0,1 sccm) auf 533,7 eV (1,0 sccm) mit Änderung der Oxidationsbedingungen verschoben. Dies führt zu einer kontinuierlich zunehmenden chemischen Verschiebung von 2,0 auf 2,5 eV mit zunehmenden Oxidationsbedingungen.

Die Ursache für die Beiträge (i) und (ii) resultieren aus unterschiedlichen chemischen Umgebungen der jeweiligen Yttrium- und Sauerstoffspezies. Diese könnten auf unterschiedliche Gründe oder deren Kombination zurückzuführen sein:

- Eine Passivierungsschicht auf der Yttriumoxidschicht trotz Lagerung und Transport in Vakuum
- Eine unterschiedliche Koordinationszahl zwischen Sauerstoff und Yttrium.¹¹¹
- Eine Hydroxidbildung (Y-OH).^{107,112}

Am wahrscheinlichsten ist eine Kombination aus der ersten und dritten Option, welche gut mit den Elektronegativitäten der einzelnen Atomspezies und den beobachteten chemischen Verschiebungen übereinstimmt (H_{EN} von 2,2, Y_{EN} von 1,22 und O_{EN} von 3,44).

Aus Analyse der XPS-Daten kann die Zusammensetzung und Stöchiometrie der Schichten berechnet werden. Die detaillierten Werte sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Zur verbesserten Visualisierung sind die Elementanteile gegen den verwendeten Sauerstofffluss während der Abscheidung in Abbildung 4-13 aufgetragen.

Es ist ersichtlich, dass der Sauerstoffanteil mit zunehmendem Sauerstofffluss zunimmt, während der Yttriumanteil sinkt. Der metallische Anteil von Yttrium sinkt von 12,4 % bei einem Sauerstofffluss von 0,1 sccm bereits auf 1,2 % für einen Sauerstofffluss von 0,2 sccm und

beträgt für höhere Flüsse unter einem Prozent. Der Anteil von Beitrag (ii) steigt kontinuierlich von 16,9 % mit zunehmendem Sauerstofffluss auf 23,3 % an. Bei den verschiedenen Werten ist ähnlich wie in den optischen und XRD-Messungen der größte Unterschied zwischen den Schichten, welche bei einem Sauerstofffluss von 0,2 und 0,3 sccm gewachsen wurden und bei denen die monokline Phase aufzutreten beginnt, erkennbar. Dies gilt nicht für den metallischen Anteil, der die größte Änderung zwischen 0,1 und 0,2 sccm aufweist.

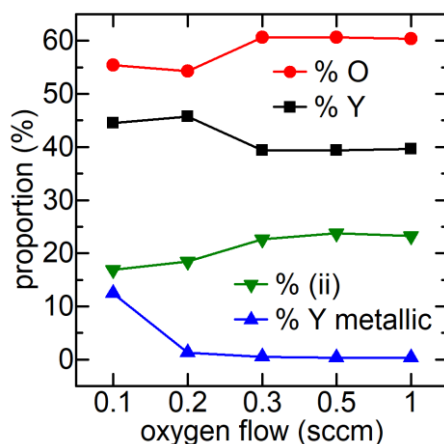


Abbildung 4-13: Zusammengefasste Auswertungsergebnisse der in Abbildung 4-11 und Abbildung 5-1 dargestellten XPS-Messungen. Das Verhältnis von Yttrium zu Sauerstoff nimmt mit zunehmender Oxidationsbedingung von 45:55 auf 40:60 ab. Gleichzeitig verringert sich der Metallanteil des Yttriums von 12% (für 0,1 sccm) auf etwa 0% (für 1,0 sccm). Das Verhältnis der Peaks, die (i) und (ii) darstellen, nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zu. Es ist zu beachten, dass die Linien im Diagramm nur als Hilfe für das Auge dienen. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Tabelle 4-2: Übersichtstabelle der Wachstumsparameter und charakteristischen Werte der untersuchten Yttriumoxidschichten. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Growth		XRR	UV/Vis		XPS			
oxygen flow (sccm)	growth rate (Å/s)	Thickness (nm)	dir. Eg (eV)	ind. Eg (eV)	Y (%)	O (%)	(ii) (%)	metallic Y (%)
0.1	1	18.88	5.45	4.07	44.5	55.5	16.9	12.4
0.2	1	16.81	5.59	4.83	45.7	54.3	18.4	1.2
0.3	1	15.85	5.61	5.00	39.4	60.6	22.6	0.4
0.5	1	14.95	5.64	5.01	39.4	60.6	23.8	0.3
1.0	0.25	13.19	5.68	5.09	39.6	60.4	23.3	0.3

4.2.4 Einfluss auf das Schaltverhalten

Nachdem bisher die Einflüsse des Sauerstoffgehalts auf die strukturellen und optischen Eigenschaften demonstriert wurden, wird im Folgenden der Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften und im Speziellen auf das resistive Schaltverhalten diskutiert.

In Kapitel 4.2.4.1 wird zunächst der Einfluss auf die benötigte Formierspannung demonstriert, bevor in Kapitel 4.2.4.2 auf den Einfluss auf die Dynamik des Schaltvorgangs eingegangen wird.

In Kapitel 4.2.4.3 wird das durch Sauerstoffmanipulation begünstigte Auftreten von intermediären Widerstandszuständen im Schaltprozess vorgestellt. In Kapitel 4.2.4.4 werden quantisierte Leitungszustände zum ersten Mal für Yttriumoxid-basierte Speicherzellen demonstriert. In Kapitel 4.2.4.5 werden die beobachteten Einflüsse des Sauerstoffgehalts auf die Schaltverhältnisse mittels eines Modells erläutert.

4.2.4.1 Einfluss auf die Formierspannung

Der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Formierspannung ist in Abbildung 4-14 (a) dargestellt. Dabei repräsentieren die verwendeten Box-Plots die Verteilung des für 50 Speicherzellen durchgeführten Formiervorgangs. Durch die zunehmende Schichtdicke mit abnehmenden Oxidationsbedingungen ist in Abbildung 4-14 (b) das nötige elektrische Feld für den Formiervorgang gegen den verwendeten Sauerstofffluss aufgetragen.

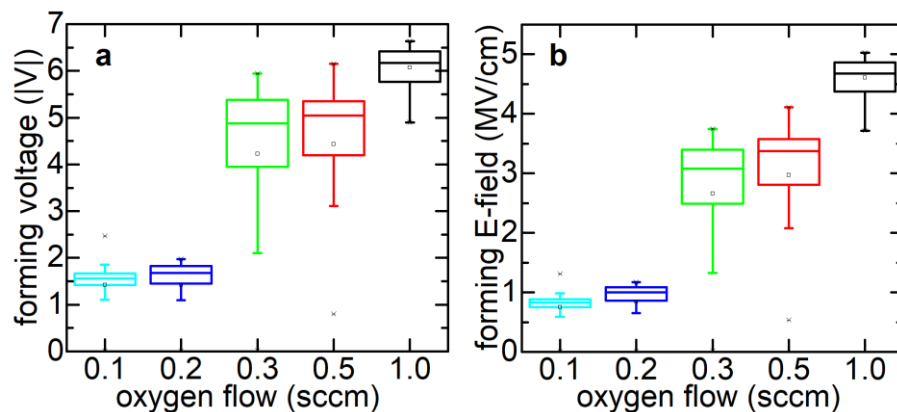


Abbildung 4-14: (a) Box-Plots zur Darstellung der Verteilung der Formierspannungen der Yttriumoxidschichten mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Für jede Oxidationsbedingung wurden 50 Geräte evaluiert. Der Trend zeigt, dass die Manipulation des Sauerstoffgehalts genutzt werden kann, um die Formierspannung stark zu reduzieren. (b) Box-Plots des, für den Formierschritt nötigen, elektrischen Feldes. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dicken der Yttriumoxidschichten verstärkt sich der Trend der Verringerung der nötigen Formierspannung mit abnehmendem Sauerstoffgehalt. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Dabei wird ein Trend deutlich, dass die benötigte Formierspannung für Schichten, welche unter geringeren Oxidationsbedingungen abgeschieden wurden, merklich abnimmt. So beträgt die durchschnittliche Formierspannung bei einem Sauerstofffluss von 1,0 sccm etwa 6 V und kann durch die Reduktion des Sauerstoffgehalts auf durchschnittlich 1,4 V (0,1 sccm) reduziert werden. Diese niedrigen Formierspannungen sind im Bereich der Operationsspannungen, weshalb die sauerstoffmanipulierten Speicherzellen auch als formierfrei bezeichnet werden können.

Die Reduktion der Formierspannung kann durch die erhöhte intrinsische Defektdichte im Anionengitter aufgrund der reduzierten Oxidationsbedingungen begründet werden. Dies erniedrigt die nötige Energie zur Bildung und Bewegung von Defekten im Sauerstoffgitter und begünstigt so den Formierungsprozess in Form einer Reduktion der Formierspannung.^{88,113–115} Dies hat ebenfalls einen Einfluss auf das darauffolgende Schaltverhalten,^{85,87} wie in Kapitel 4.2.4.2 und 4.2.4.3 demonstriert werden soll.

4.2.4.2 Einfluss auf die Dynamik des Schaltvorgangs

Die Einstellung des Sauerstoffgehalts zeigt nicht nur einen deutlichen Einfluss auf den Formierschritt, sondern auch auf die Dynamik des Schaltvorgangs der Speicherzellen. Das resistive Schaltverhalten für Speicherzellen aller verwendeten Oxidationsbedingungen ist in Abbildung 4-15 zusammengefasst. Dabei sind die Graphen in einer Zeile jeweils für eine Oxidationsbedingung, welche von oben nach unten von 1,0 sccm zu 0,1 sccm abnehmen. Die Graphen der rechten Spalte zeigen das jeweilige bipolare resistive Schaltverhalten, während die linken Graphen die auf den quantisierten Leitungszustand (G_0) normalisierten Set-Prozess aller in den rechten dargestellten 100 Zyklen darstellt. Diese Darstellungsweise vereinfacht die Identifikation von quantisierten intermediären Widerstandszuständen.

Für alle Speicherzellen findet der Set-Vorgang mit negativer Spannungspolarisation an den Platinelektroden statt. Dies weist auf eine Sauerstoffionenmigration in Richtung der TiN-Elektrode in dem Set und den vorhergehend gezeigten Formierschritten hin. Der Reset-Vorgang hingegen findet in positiver Spannungsrichtung statt.

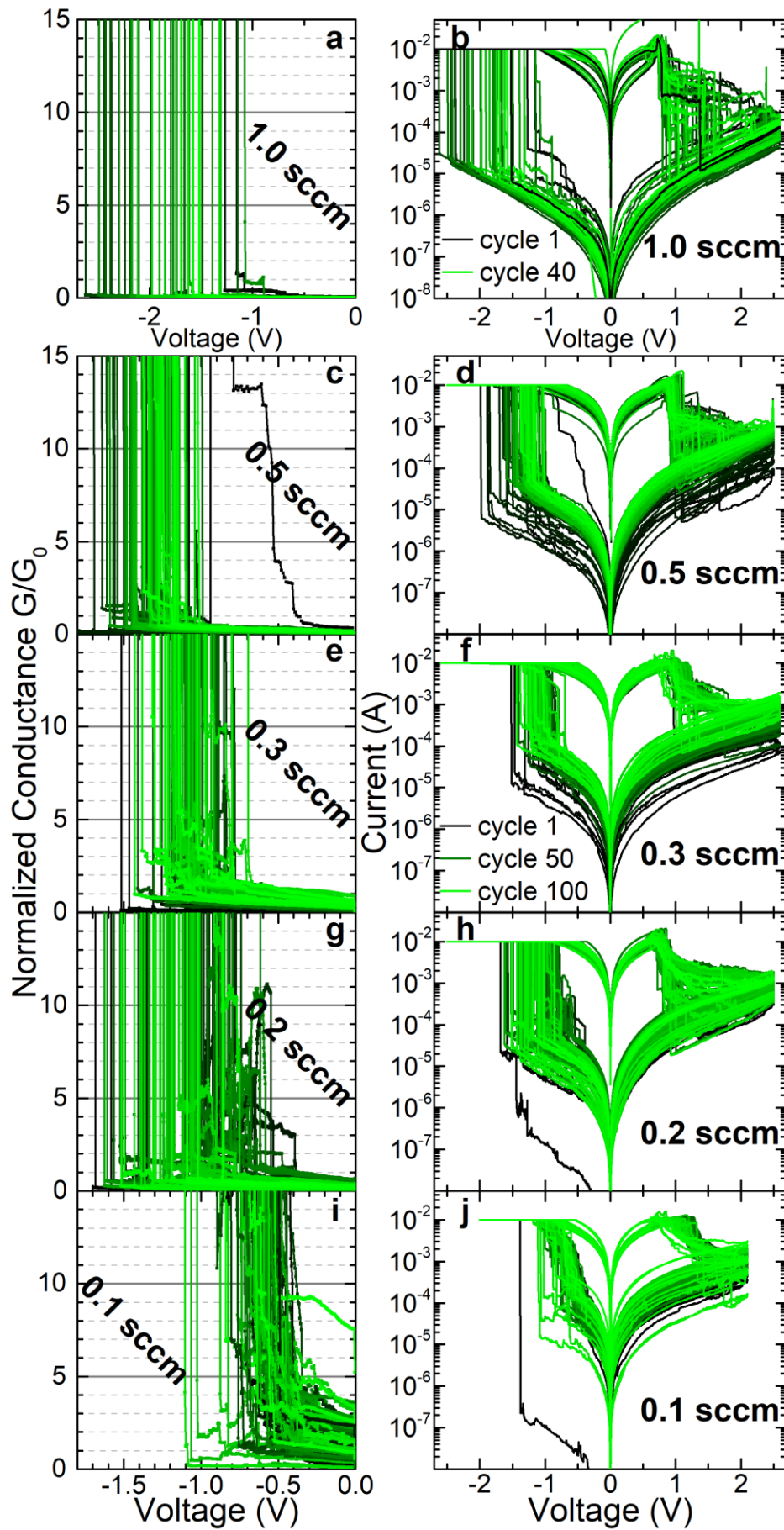


Abbildung 4-15: I-V-Kurven des bipolaren Schaltverhaltens von auf Yttriumoxid-basierenden resistiven Speicherzellen, die mit variierendem Sauerstofffluss von b (1,0 sccm), d (0,5 sccm), f (0,3 sccm), h (0,2 sccm), j (0,1 sccm) abgeschieden wurden. Während der Set-Vorgang in negativer Spannungsrichtung erfolgt, läuft der Reset-Vorgang in positiver Spannungsrichtung ab (angelegte Spannung an der Platin-Elektrode). Mit abnehmenden Oxidationsbedingungen zeigen sowohl der Set- als auch der Reset-Prozess mehr intermediäre, teilweise quantisierte Leitungsniveaus, bis schließlich ein graduelles Schaltverhalten auftritt. Die quantisierten Leitungszustände werden durch die Normierung auf die Quantenleitfähigkeit (G_0) deutlich, wie für die verschiedenen Sauerstoffbedingungen dargestellt: (a) (1,0 sccm), (c) (0,5 sccm), (e) (0,3 sccm), (g) (0,2 sccm), (i) (0,1 sccm). Mit abnehmendem Sauerstofffluss nehmen außerdem die eingestellten Operationsspannungen und der HRS-Widerstand ab. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Deutliche Trends und Unterschiede in der Dynamik des Schaltverhaltens sind für die unterschiedlich oxidierten Yttriumoxidschichten erkennbar. Durch Reduktion des Sauerstoffgehalts ergeben sich folgende Trends:

- Die nötigen Set-Spannungen können reduziert werden (siehe auch Abbildung 4-16 (b)).
- Set- und Reset-Prozess zeigen eine zunehmende Anzahl intermediärer Leitungszustände, die angesteuert werden können.
- Speziell im Reset-Prozess findet ein Übergang von digitalem (abruptem) zu graduelltem Schalten statt.
- Auch für den Set-Vorgang findet ein merklicher Übergang von scharfen Set-Sprüngen hin zu einem graduellerem Schaltverhalten statt, der besonders für 0,1 sccm deutlich wird.

So kann gesagt werden, dass ein Übergang von abruptem, digitalem Schaltverhalten (1,0 sccm) über ein Schaltverhalten mit einer vermehrten Anzahl intermediärer Leitungszustände (0,3 bis 0,2 sccm) bis hin zu einem graduellen, analogen Schaltverhalten (0,1 sccm) in den Reset- und Set-Prozessen durch die Manipulation des Sauerstoffgehalts erreicht werden kann.

Dieses graduelle, nahezu analoge Schaltverhalten ist von Bedeutung für Anwendungen in neuromorphen Applikationen, da dies den Zugang zu einer Vielzahl an intermediären

Leitungszuständen ermöglichen kann. Weitere Analysen diesbezüglich sind in Kapitel 4.2.6 zusammengestellt.

4.2.4.3 Einfluss auf die Operations-Spannungen und das Auftreten intermediärer Leitungszustände

Wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, beeinflusst der Sauerstoffgehalt der Yttriumoxidschichten das resistive Schaltverhalten. In diesem Kapitel wird der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Schaltspannungen und das Auftreten intermediärer Leitungszustände diskutiert und demonstriert.

In Abbildung 4-16 ist die Evaluierung der Operationsspannungen zusammengefasst. Abbildung 4-16 (a) zeigt die Verteilung der Reset-Spannungen für die Schichten mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Die dargestellte Spannung ist der Spannungswert bei dem die erste Erhöhung des Widerstandes stattfindet und somit der Beginn des Reset-Vorgangs. Für die Reset-Spannung ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Es zeigt sich eine leichte Zunahme der Reset-Spannung mit sinkendem Sauerstoffgehalt, allerdings findet der Reset-Vorgang für alle höher oxidierten Systeme bis zu einer Reset-Spannung von 2,5 V statt, während für die am niedrigsten oxidierte Schicht (0,1 sccm) nur eine Reset-Spannung von 2,2 V verwendet werden muss, um das im DC-Modus maximal mögliche On/Off-Ratio zu erreichen.

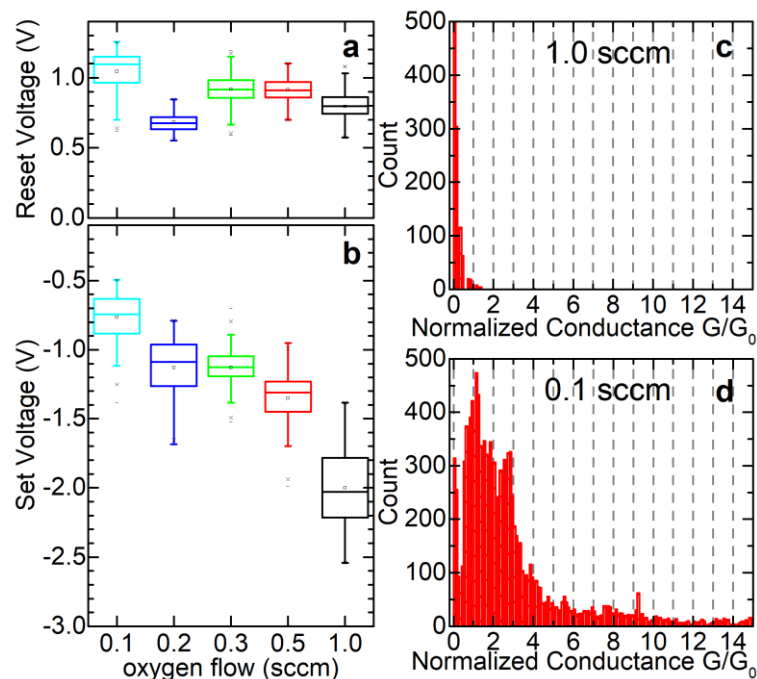


Abbildung 4-16: Box-Plots der benötigten (a) Reset- und (b) Set-Spannungen für alle untersuchten Speicherzellen. Die Reduzierung

des Sauerstoffgehalts führt zu einer Abnahme der benötigten Set-Spannungen, während das Einsetzen des Reset-Vorgangs leicht erhöht wird. Die Abnahme der Set-Spannungen zeigt einen vorteilhaften Effekt auf die Anzahl der quantisierten Leitungsschritte, wie aus dem Unterschied der Histogramme der am stärksten oxidierten ((c) 1,0 sccm) gegenüber der am wenigsten oxidierten ((d) 0,1 sccm) Schichten deutlich wird. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Für die nötige Set-Spannung ist jedoch ein eindeutiger Trend, wie in Abbildung 4-16 (b) dargestellt, erkennbar. Die Set-Spannungen sinken hierbei mit abnehmendem Sauerstoffgehalt der Schichten, was auf eine vereinfachte Formierung des leitfähigen Filaments hindeutet. Dies kann auf die erhöhte Defektdichte der Schichten zurückgeführt werden, wodurch die Bewegung und Bildung von Sauerstoffdefekten wie Sauerstoffleerstellen begünstigt wird.⁸⁸ Die ursprünglich niedrige Formierspannung der Schichten mit erniedrigtem Sauerstoffgehalt hat ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Verteilung der Set-Spannungen, da diese niedrigere Strom- und Spannungsüberschüsse zur Folge haben.¹¹⁶

Die Reduzierung der benötigten Set-Spannungen korreliert ebenfalls mit einem erhöhten Auftreten von intermediären Widerstandszuständen im Set-Vorgang. Dieser Trend ist bereits in Abbildung 4-15 beim Vergleich der einzelnen *I-V*-Kurven zu erkennen und wird durch den Vergleich der beiden Histogramme aus Abbildung 4-16 für die höchste (c) und niedrigste (d) Oxidationsbedingung verdeutlicht.

In den Histogrammen ist die Anzahl der durchlaufenen intermediären Widerstandsniveaus während den, in Abbildung 4-15 demonstrierten Set-Vorgängen dargestellt und gegen G_0 normiert. Dabei ist ein deutlicher Anstieg der zugänglichen intermediären Widerstandsniveaus in der sauerstoffdefizitären Schicht erkennbar, während in der am höchsten oxidierten Schicht kaum intermediäre Widerstandsniveaus angesteuert werden können. Dies unterstreicht den bereits angesprochenen Übergang von einem abrupten zu einem graduellen Schaltverhalten mit sinkendem Sauerstoffgehalt der dielektrischen Schichten.

Ob die demonstrierten intermediären Leitungszustände mit einer Quantisierung in Verbindung gebracht werden können, wird allein durch die in Abbildung 4-16 dargestellten Histogramme aller Schaltzyklen nicht ausreichend ersichtlich. Es erscheint lediglich eine vermehrte Anzahl an Zuständen in der Nähe von quantisierten Zuständen vorzuherrschen, was bereits auf eine Ladungsträgerinjektion über eine Verengung im Nanometerbereich hinweisen könnte.

4.2.4.4 Quantisierung von Leitungszuständen in YO_x

Zur näheren Analyse der Quantisierung ist in Abbildung 4-17 nur jeder zehnte Zyklus des in Abbildung 4-15 dargestellten Schaltverhaltens der am niedrigsten oxidierten Probe (0,1 sccm) dargestellt. Abbildung 4-17 (a) zeigt den Stromverlauf jedes zehnten Zyklus, wobei verschiedene quantisierte Leitungsniveaus zur Orientierung in dem Graphen hinzugefügt wurden. Diese zeigen halbzahlige Werte bis $5 G_0$ und anschließend nur Schritte von $1 G_0$ bis hin zu $10 G_0$. Anschließend sind Schritte in $2 G_0$ dargestellt. Durch diese Darstellungsweise wird deutlich, dass die einzelnen intermediären Widerstandsniveaus, welche im Set-Vorgang durchlaufen werden, eine gute Übereinstimmung zu verschiedenen quantisierten Leitungsniveaus aufweisen.

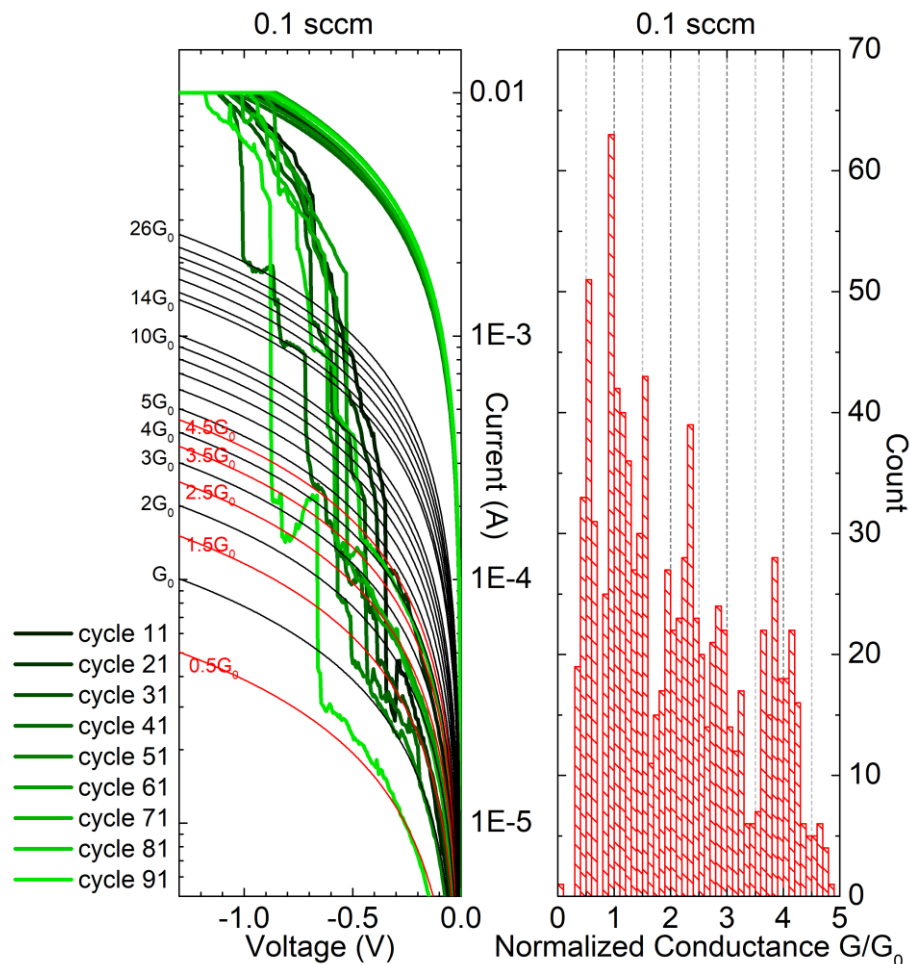


Abbildung 4-17: (a) Auftragung jedes 10ten Set-Vorgangs der bei 0,1 sccm gewachsenen Yttriumoxidschicht aus Abbildung 4-15 (j). Die hinzugefügten quantisierten Leitungsniveaus zeigen eine gute Übereinstimmung mit in den Set-Vorgängen durchlaufenen intermediären Widerstandsniveaus. (b) Histogramm der Leitfähigkeit

normalisiert auf G_0 der dargestellten Zyklen. Es ergeben sich deutliche Peaks bei Integer und Halb-Integer Werten von G_0 . Dies weist auf eine Quantisierung der Leitfähigkeit der auf Filamenten-basierenden nichtflüchtigen Speicherzellen hin. Teilweise übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Abbildung 4-17 (b) zeigt die Anzahl der durchlaufenen Widerstandniveaus normalisiert gegen G_0 der in (a) dargestellten Set-Vorgänge. Es ergeben sich eindeutige Peaks bei halb- oder ganzzahligen Werten von G_0 . Dies ist ein hinreichender Beweis und der erste Bericht der Quantisierung der Leitfähigkeit in Filament-basierten nichtflüchtigen Speichern basierend auf Yttriumoxid.¹⁰⁸ Zudem ist dies einer der seltenen Nachweise der Quantisierung im Set-Vorgang. Zumeist wird die Quantisierung lediglich im Reset-Vorgang beobachtet, was die Besonderheit der präsentierten Daten und die Bedeutung der demonstrierten Methode der Sauerstoffmanipulation nochmals hervorhebt.

4.2.4.5 Modell der beobachteten Einflüsse des Sauerstoffgehalts auf das Schaltverhalten

In diesem Kapitel wird ein Modell zur Beschreibung der zuvor gezeigten Effekte der Sauerstoffmanipulation auf das Schaltverhalten vorgestellt. Verglichen wird das Schaltverhalten der hochoxydierten, stöchiometrischen Probe (1,0 sccm - Abbildung 4-18 (a)) mit einer Sauerstoff-defizitären Probe (0,1 sccm - Abbildung 4-18 (b)).

Für den Formierprozess in stöchiometrischen Schichten muss zunächst eine Vielzahl an Defekten im Sauerstoffionengitter gebildet werden. Hierfür wird ein Akzeptor für den Sauerstoff aus dem Dielektrikum benötigt, was in dem verwendeten Stack im bipolaren Schaltmechanismus die TiN-Elektrode darstellt. So ergibt sich im Formierprozess eine Oxidation der TiN-Elektrode und die Bildung von TiON. Da die Sauerstoffdefekte zunächst gebildet werden müssen, ist der Formierprozess in stöchiometrischen Schichten mit einer hohen Formierspannung verbunden. Zudem ergibt sich ein Gradient in der Defektverteilung bei der Bildung des leitfähigen Filaments, welcher oft als konisch beschrieben wird.

Je höher die benötigte Formierspannung, desto höher die daraus resultierenden Spannungs- und Stromüberhöhungen im Formierprozess, was wiederum die Kontrolle über den dielektrischen Durchbruch und die Gefahr der Schädigung der Speicherzelle erhöht. Höhere Spannungen beim Durchbruch führen zu einer höheren lokalen Energiedeposition in Form von Joulescher Wärme, was neben der vom elektrischen Feld ausgelösten Ionenbewegung

ebenfalls zu thermisch induzierten Effekten im Schaltprozess führt. Zu diesen zählen die Fick-Diffusion, welche entlang von Konzentrationsgradienten stattfindet, und die Thermophorese, welche entlang von Temperaturgradienten abläuft.

Hierbei ist die Richtung der Sauerstoffionenbewegung, welche durch das angelegte Feld induziert wird, entlang der Feldrichtung und daher von Elektrode zu Elektrode gerichtet (gelbe Pfeile in Abbildung 4-18), während die thermischen Effekte eine horizontale Ionenbewegung zum leitfähigen Filament erzeugen, also lateral in der Ebene des Dielektrikums und orthogonal zu der Feld-induzierten Ionenbewegung (rote Pfeile in Abbildung 4-18). Joulesche Wärme und die damit verbundenen Kräfte aus Fick-Diffusion und Thermophorese wurden als Grundlage des unipolaren resistiven Schaltmechanismus identifiziert, welches sich zumeist durch hohe On/Off-Verhältnisse, hohe Operationsspannungen und ein abruptes, digitales Schaltverhalten auszeichnet. Das Wechselspiel dieser verschiedenen Kräfte ergibt ein kompliziertes System und führt zu einer erschwerten Kontrolle des Schaltprozesses und einer damit verbundenen hohen Variabilität des Schaltverhaltens mit abrupten Schaltvorgängen und variierenden Set- und Reset-Spannungen.

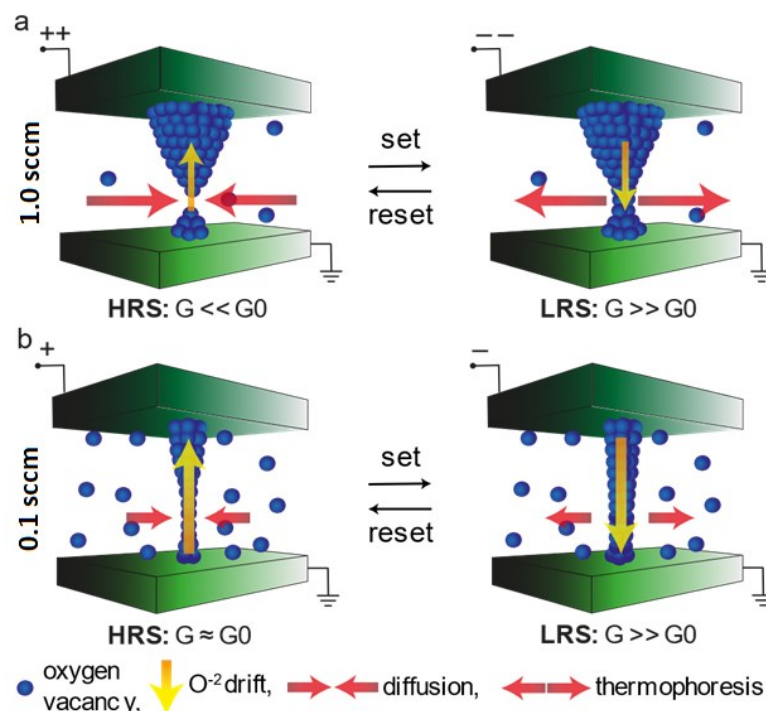


Abbildung 4-18: Visualisierung des Einflusses der Sauerstoffmanipulation auf das Schaltverhalten. (a) Stöchiometrische (unter hohen Oxidationsbedingungen gewachsene) Schichten benötigen hohe Formier- und Set-Spannungen, da zur Filamentbildung neue Sauerstoffdefekte generiert werden müssen.

Dies führt zu erhöhten Operationsspannungen und dadurch zu erhöhten Effekten durch Joulesche Wärme. Dadurch nehmen Temperatur-aktivierte Parameter wie Fick-Diffusion und Thermophorese Einfluss auf den Schaltprozess und führen zu dem beobachteten abrupten Schaltvorgang (1,0 sccm). (b) Für die Sauerstoff-defizitären Schichten (bspw. 0,1 sccm) herrscht bereits eine erhöhte Defektdichte vor dem Formierungsprozess vor. Dies führt zu einer energetisch begünstigten Formierung des leitfähigen Filaments, da die Defektbildung und -bewegung im Anionengitter durch die erhöhte Defektdichte begünstigt wird. Dadurch werden niedrige Operationsspannungen, speziell Formier- und Set-Spannungen, im Schaltprozess benötigt. Dies verringert wiederum Strom- und Spannungsüberhöhungen und Joulesche Wärme, sowie damit verbundene Kräfte, weshalb das Schaltverhalten hauptsächlich durch das angelegte Feld bestimmt wird. Dies verbessert die Kontrolle über den Schaltprozess und verringert das abrupte und fördert das graduelle Schaltverhalten mit einer erhöhten Ansteuerbarkeit quantisierter intermediärer Widerstandsniveaus. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Für sauerstoffmanipulierte Speicherzellen hingegen besteht bereits vor dem Formierungsprozess eine hohe Defektdichte im Anionengitter. Hierdurch wird weniger Energie für die Bildung oder Bewegung von Defekten benötigt. So ähnelt der Formierungsprozess mehr einer Umordnung der bereits in der Zelle vorhandenen Defekt und bedarf nicht der kompletten Neubildung von Defekten. Dies führt gleichzeitig zu einer Reduktion der benötigten Operationsspannungen, speziell der Formier- und Set-Spannungen und ergibt eine gleichmäßigere Verteilung der Defekte im Filament, obwohl auch in diesem System von einer TiON-Bildung an der TiN/YO_x-Grenzfläche auszugehen ist.

Gleichzeitig bedingt die hohe Defektdichte eine Erhöhung des ursprünglichen Leckstroms der ungeformten Speicherzellen. Diese erhöhte elektrische Leitfähigkeit der dielektrischen Schichten dürfte zudem mit einer erhöhten thermischen Leitfähigkeit verbunden sein (ähnlich wie in dem Wiedemann-Franz-Gesetz für Metalle), was lokales Joulesche Wärme und somit Einflüsse durch Fick-Diffusion und Thermophorese auf das Schaltverhalten verringert und den Einfluss der angelegten Spannung erhöht.

Dies ist in Abbildung 4-18 (b) durch kleinere rote und größere gelbe Pfeile visuell versinnbildlicht. So ergibt sich in Sauerstoff-manipulierten Speicherzellen ein, durch das angelegte elektrische Feld, dominiertes Schaltverhalten, was die gezieltere Ansteuerung

quantisierter intermediärer Leitungszustände verbessert. Daher bieten sich diese Systeme für die Untersuchung hinsichtlich neuromorpher Anwendungen an (siehe Kapitel 4.2.6).

4.2.5 Identifikation verschiedener Schaltmodi

Für diesen Teil der Studie wurde die Yttriumoxidschicht auf einer anderen Elektroden-Substrat-Kombination abgeschieden als die zuvor untersuchten Schichten. Das Substrat ist ebenfalls Si/SiO₂, allerdings wurde die etwa 80 nm dicke TiN-Elektrode mittels Magnetron-Sputtern vom Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik für diese Studie bereitgestellt.

Die Abscheidebedingungen der untersuchten Probe gleichen denen der bei 0,5 sccm gewachsenen Yttriumoxidschicht aus den vorherigen Studien (siehe Kapitel 4.2.2). Von dem elektrischen Verhalten ist die hier vorgestellte Schicht allerdings zwischen den Schichten der vorherigen Studie, welche bei einem Sauerstofffluss von 0,3 und 0,2 sccm hergestellt wurden, einzuordnen. Hierdurch wird deutlich, dass selbst die Abscheidemethode der verwendeten Elektroden die Charakteristika im Schaltprozess beeinflusst.

Strukturelle Charakterisierung

In Abbildung 4-19 ist das Röntgenbeugungsmuster für die Schichtkombination Si/TiN/YO_x dargestellt.

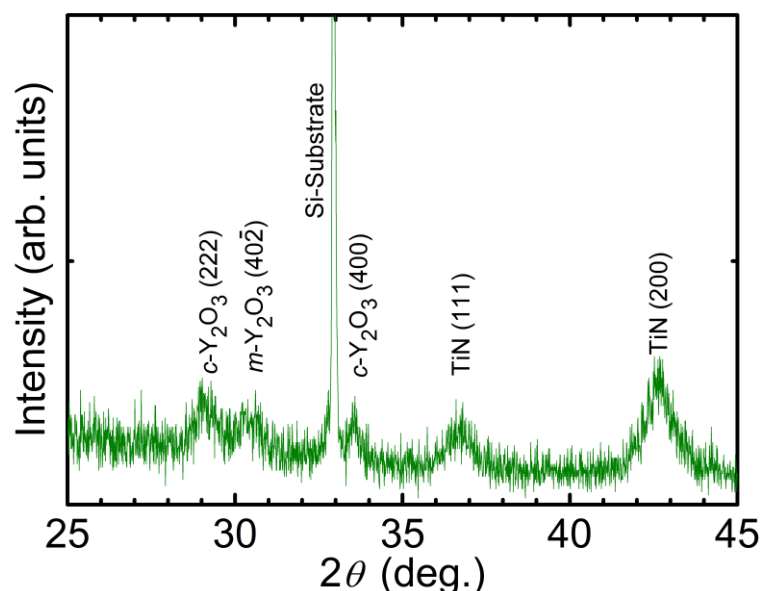


Abbildung 4-19: Röntgenbeugungsmuster des untersuchten Schichtsystems Si/TiN/YO_x (0,5 sccm Sauerstofffluss). Es zeigt sich eine Kombination aus kubischer (222), (400) und monokliner (402̄) Phase von Yttriumoxid und eine Kombination aus (111) und (200) orientiertem TiN.

Dabei sind wiederum mehrere kubische Phasen ((222) und (400)) und eine monokline ((40 $\bar{2}$)) Phase detektierbar. Zudem sind zwei TiN Orientierung identifizierbar ((111) und (200)).

Nach der Charakterisierung mittels XRD wurden Pt-Topelektroden mittels Kathodenzerstäubung mit einer Elektrodenfläche von 30x30 μm^2 abgeschieden. Anschließend wurden TEM-Lamellen aus den Schichten mittels FIB präpariert.

Die von der präparierten Lamelle gewonnenen TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 4-20 dargestellt.

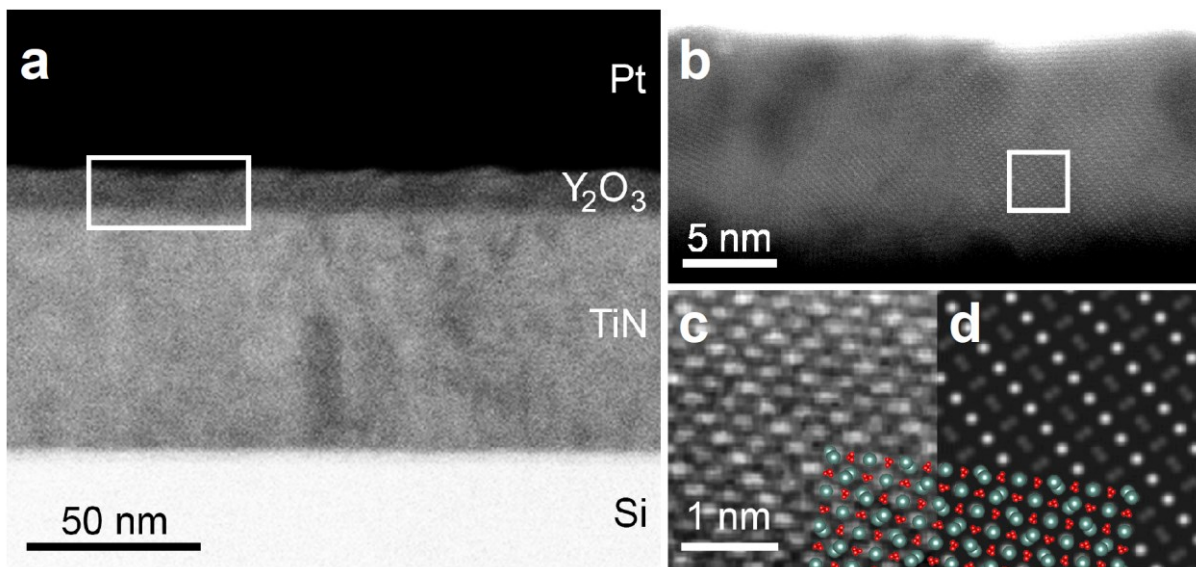


Abbildung 4-20: (a) Hell-Feld Rasterelektronentransmissionsmikroskopie-Bild (BF-STEM), das die untersuchte Schichtkombination aus Si/TiN/Y₂O₃/Pt zeigt; (b) High-Angle Angular Dark Field Rasterelektronentransmissionsmikroskopie-Aufnahme (HAADF-STEM) der polykristallinen Y₂O₃-Schicht, die Korngröße stimmt mit der Schichtdicke überein, sodass einzelne Körner TE und BE miteinander verbinden; (c) hochauflösendes HAADF-STEM-Bild eines einzelnen Y₂O₃-Korns (Quelle in (b) markiert), Wien-gefiltert; (d) QSTEM-Simulation entlang (010), (101) nach oben in Richtung der Wachstumsrichtung. Übernommen von Referenz¹¹⁷.

In Abbildung 4-20 (a) ist ein Hell-Feld Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Bild (BF-STEM) zur Übersicht des untersuchten Schichtsystems Si/TiN/Y₂O₃/Pt gezeigt. Abbildung 4-20 (b) zeigt die polykristalline Struktur des Yttriumoxidfilms und ist die Vergrößerung des in

(a) markierten Bereichs. Der hervorgehobene Bereich von Abbildung 4-20 (b) hingegen ist nochmals in (c) und (d) stark vergrößert dargestellt. Abbildung 4-20 (c) stellt ein High-Angle Angular Dark Field Rasterelektronentransmissionsmikroskopie-Bild (HAADF-STEM) mit zugehöriger (Abbildung 4-20 (d)) QSTEM-Simulation¹¹⁸ eines kubisch (101) orientierten Yttriumoxidkorns dar. Zur Visualisierung wurde ein VESTA-Rendering¹¹⁹ der genannten Orientierung eingefügt. Dabei ist die verwendete Farbkodierung die folgende:

- Yttrium: Cyan
- Sauerstoff: Rot

Wichtig zu erwähnen ist hierbei, dass die Korngröße in der Größenordnung der Schichtdicke ist und somit wie im TEM-Bild dargestellt, einzelne Körner die gesamte Dielektrika-Schicht überbrücken.

Elektrische Charakterisierung

Im Folgenden wird das elektrische Schaltverhalten der zuvor vorgestellten Probe demonstriert. In den Speicherzellen können mehrere unterschiedliche Schaltverhalten reproduzierbar angesteuert und teilweise ineinander übergeführt werden. So ist in Abbildung 4-21 das bipolare resistive Schaltverhalten dargestellt und charakterisiert, während in Abbildung 4-22 das unipolare Schaltverhalten und das intermediäre TRS abgebildet sind. Zuvor wurde lediglich von isoliertem BRS-¹²⁰ oder URS-Verhalten⁵⁵ in Yttriumoxid-basierten Speichern berichtet. In dieser Studie wurde zum ersten Mal die Koexistenz von drei unterschiedlichen Schaltverhalten dokumentiert.¹¹⁷

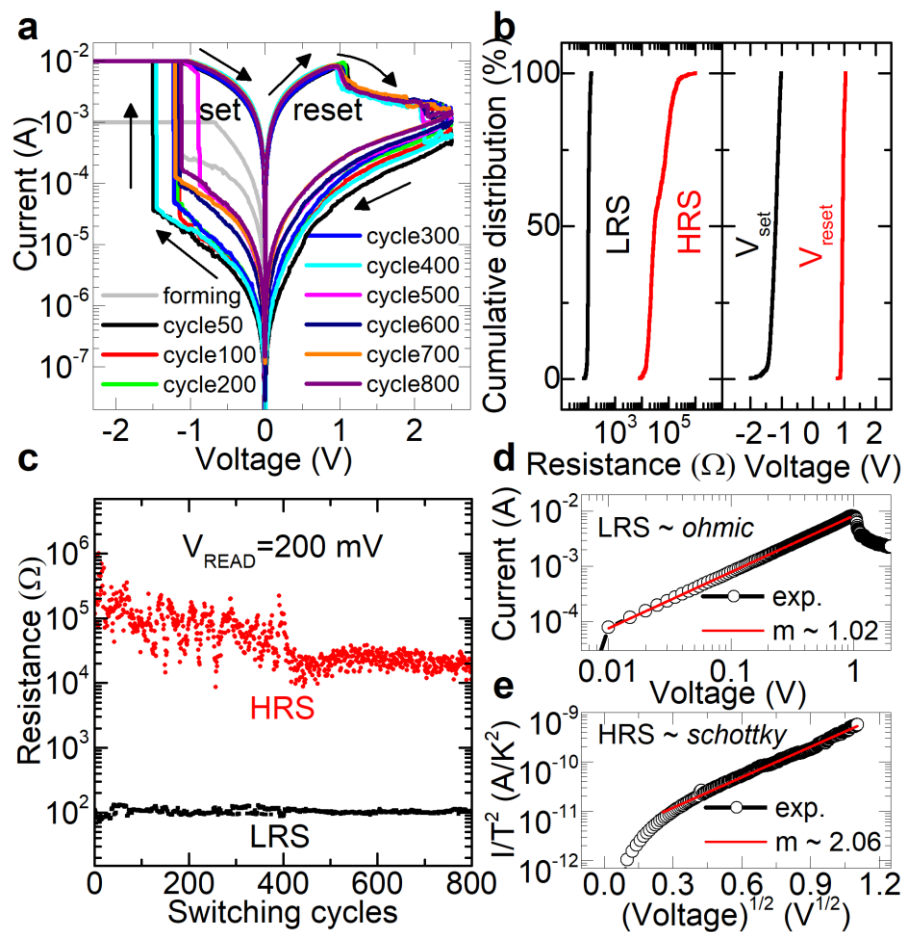


Abbildung 4-21: (a) Bipolares resistives Schaltverhalten des untersuchten, auf Yttriumoxid-basierenden Systems mit dargestelltem Formierschritt (in grau); (b) empirische kumulative Wahrscheinlichkeitsverteilungen des (links) gemessenen Widerstands in HRS und LRS und der (rechts) benötigten Set- und Reset-Spannungen der 800 DC-Zyklen; (c) Evolution der Widerstandsniveaus des HRS und LRS für mehr als 800 gemessene Zyklen mit einem durchschnittlichen und einem minimalen On/Off-Verhältnisses von 640 bzw. 80; (d) Ohmsches und (h) Schottky-Leitungsverhalten von LRS bzw. HRS. Übernommen von Referenz¹¹⁷.

Bipolares resistives Schaltverhalten

Das bipolare Schaltverhalten aus Abbildung 4-21 (a) zeigt den Set in negativer Spannungsrichtung, gefolgt von einem Reset in positiver Spannungsrichtung. Die Spannung ist an der Platin-TE angelegt, während die TiN-BE geerdet ist. Dies geht einher mit einer Sauerstoffionenbewegung in Richtung der TiN-Elektrode während des Set-Vorgangs. Der Formierschritt ist in grau dargestellt und zeigt eine niedrige Formierspannung von -1,19 V.

Zudem ist das initiale Stromlevel höher als die später erreichten HRS-Ströme. Im Allgemeinen zeigen die getesteten Speicherzellen eine durchschnittliche Formierspannung von -1,58 V mit einer Standardabweichung von 0,55 V. Im Vergleich zu den benötigten Schaltspannungen für den Set- und Reset-Prozess, liegt die Formierspannung unter den maximalen Operationsspannungen, weshalb die Yttriumoxid-basierten Speicherzellen auch als formierfrei bezeichnet werden können. Dies könnte auf ein substöchiometrisches Wachstum der Yttriumoxidschichten hindeuten. Allerdings kann auch die Verbindung von TE zu BE mittels einzelner kubische Yttriumoxidkörner dieses formierfreie Verhalten bedingen, wobei derzeit nicht eindeutig geklärt werden kann, ob dies auf durchgängige Korngrenzen¹⁰⁸ oder präferierte Ketten aus Sauerstoffvakanz in kubischem Yttriumoxid^{84,98,99,121} zurückzuführen ist.

Das bipolare Schaltverhalten zeichnet sich durch graduelles Set- und Reset-Verhalten aus, was die Ansteuerung intermediärer Widerstandszustände ermöglicht. Ein hohes On/Off-Ratio von durchschnittlich 640 mit einem minimalen Auslesefenster und einem Verhältnis zwischen HRS und LRS von 80 ermöglicht dabei ein fehlerfreies Auslesen der Speicherzustände. Das bipolare Schaltverhalten ist über mehr als 800 DC-Zyklen stabil und zeigt eine Reduktion des HRS-Widerstandes mit zunehmender Zyklierung bis eine Sättigung ab etwa 400 Zyklen eintritt. Dieser Widerstand liegt in der Nähe von G_0 und ist bedingt durch die Limitierung der verwendeten Reset-Spannung. Bei Erhöhung der Reset-Spannung kann ein tieferer Reset erzeugt werden, was jedoch das Risiko eines Set-Vorgangs im unipolaren Schaltmodus erhöht (siehe Abbildung 4-22 (b)). Da im Reset-Prozess des BRS keine Stromlimitierung eingesetzt ist, führt ein solcher Set-Vorgang im URS zu einem Defekt der Speicherzelle. Diese Problematik kann durch die Verwendung von Pulsmessungen umgangen werden. So kann mit Hilfe von Pulsen einer Spannungsamplitude von 2,8 V und einer Pulslänge von 105 ns (+ jeweils 20 ns für Pulsanstieg und -Abfall) ein tieferer Reset erzeugt werden (siehe Abbildung 4-25 (b)).

Die Verteilung der Widerstandsniveaus in HRS bzw. LRS (links) und Operationsspannungen (rechts) für das bipolare resistive Schaltverhalten sind in Abbildung 4-21 (b) dargestellt. Dabei wird die enge Verteilung der Set-Spannungen um -1 V mit einer Standardabweichung von 0,97 V deutlich. Die Widerstandszustände im LRS zeigen eine uniforme Verteilung während der HRS eine leichte Variabilität aufweist, welche jedoch nach den ersten 400 DC-Zyklen mit geringerem On/Off-Verhältnis abnimmt (siehe Abbildung 4-21 (c)).

Der Leitungsmechanismus im LRS wurde als Ohmsche Leitung charakterisiert und zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit des Stroms von der Spannung (siehe Abbildung 4-21 (d)). Der Leitungsmechanismus im HRS wurde dem Schottky-Mechanismus, sprich der Ladungsträgerinjektion über eine Barriere, zugewiesen (siehe Abbildung 4-21 (e)).

Unipolares resistives Schaltverhalten

Die selbe Charakterisierung wurde für das unipolare resistive Schaltverhalten der Yttriumoxid-basierten Speicherzellen durchgeführt. Repräsentative I - V -Kurven des unipolaren Schaltens sind in Abbildung 4-22 (a) dargestellt.

Das unipolare Schalten kann nur in positiver Spannungsrichtung an der Platin-Elektrode angesteuert werden. Das unipolare Schaltverhalten ist reproduzierbar und stabil für über 200 DC-Zyklen und zeichnet sich durch eine höhere On/Off-Ratio im Vergleich zum bipolaren Schaltmodus aus. Das durchschnittliche On/Off-Ratio beträgt hierbei 1060 mit einer minimalen Ratio von 240. Das Schaltverhalten zeichnet sich im Set- als auch im Reset-Prozess durch eine abrupte Zu- bzw. Abnahme des Stromlevels aus. Die gewählte Current Compliance beträgt 1 mA und resultiert in einem LRS Widerstand von ungefähr 100 Ω , während der HRS einen Widerstand von etwa $10^5 \Omega$ aufweist. LRS und HRS zeigen jeweils eine enge Verteilung der Widerstandszustände, mit wiederum einer kleineren Divergenz des LRS wie in der empirischen Verteilung der Zustände in Abbildung 4-22 (b) links dargestellt wird. Die erhöhte Variabilität im HRS wird neben der breiteren Verteilung in der empirischen Verteilungsfunktion durch Abbildung 4-22 (c), in welcher die LRS- und HRS-Level gegen die einzelnen DC-Zyklen dargestellt sind, nochmals verdeutlicht.

Die Schaltspannungen im Reset betragen durchschnittlich etwa 1 V und es wird ein Strom von >5 mA benötigt. Der Set-Vorgang hingegen benötigt eine Schaltspannung von etwa 2,7 V, wobei bereits ein Set-Vorgang bei 2,5 V unter verringerter Wahrscheinlichkeit stattfinden kann, wie ebenfalls die empirische Verteilungsfunktion der Set-Spannungen in Abbildung 4-22 (b) verdeutlicht.

Der Leitungsmechanismus im LRS ist wie im BRS ebenfalls ähnlich der Ohmschen Leitung und weist ein nahezu lineares Verhältnis des gemessenen Stroms zur angelegten Spannung auf. Der Stromtransport im HRS ist wiederum über die Ladungsträgerinjektion über eine Barriere dominiert und kann als Schottky-Mechanismus charakterisiert werden.

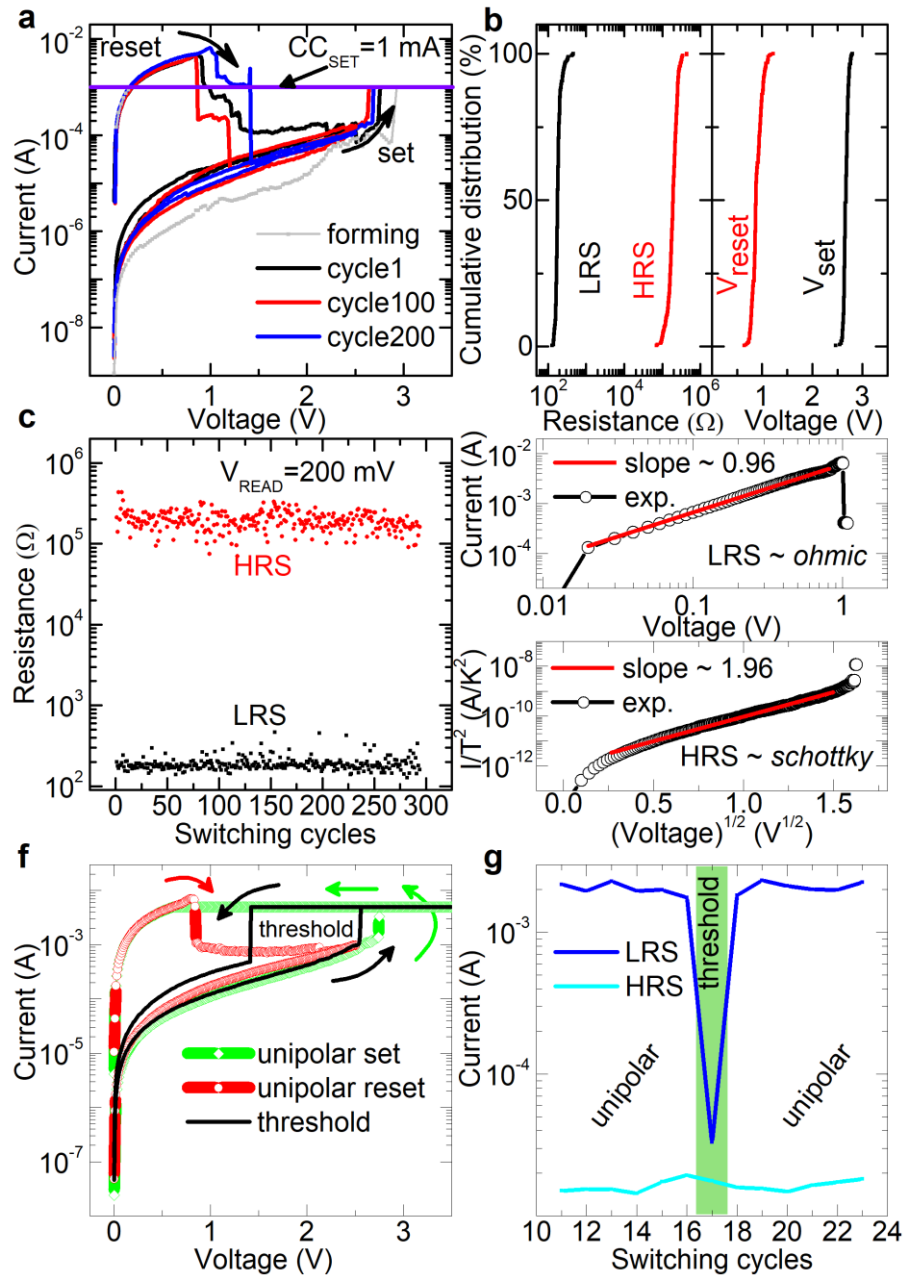


Abbildung 4-22: (a) unipolares resistives Schaltverhalten über 200 gemessene DC-Zyklen (grau: Formierschritt); (b) empirische kumulative Wahrscheinlichkeitsverteilungen der (links) gemessenen HRS- und LRS-Widerstände und (rechts) der Set- und Reset-Spannungen im URS; (c) Endurance-Plot des unipolaren Schaltvorgangs; I - V -Kurven für die Speicherzelle in (d) LRS und (e) HRS, die durch Ohmsches ($m=0,96$) bzw. Schottky-Verhalten ($m=1,96$) dominiert werden; (f) Koexistenz von URS und TRS in derselben Speicherzelle; (g) TRS unterbricht das unipolare Zyklieren, welches sich anschließend wieder erholt. Übernommen von Referenz¹¹⁷.

Das unipolare Schaltverhalten wird im Zyklieren teilweise von TRS unterbrochen. Dabei wird zunächst ein normaler Set-Vorgang von HRS zu LRS beobachtet bevor bei Reduktion der Spannung der LRS wiederum in den HRS übergeht, ohne einen normalen unipolaren Reset-Prozess zu durchlaufen. Dies ist exemplarisch durch die schwarze Kennlinie in Abbildung 4-22 (f) dargestellt. Wie in Abbildung 4-22 (g) erkennbar tritt der Vorgang des TRS zwischen einzelnen Zyklen des URS auf, wobei nach Auftreten des TRS normales unipolares Schaltverhalten wieder angesteuert werden kann.

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 erwähnt ist das unipolare Schaltverhalten durch die hohen lokalen Stromdichten und den daraus resultierenden hohen lokalen Temperaturen dominiert. Daher kann das intermediäre beobachtete TRS als eine Instabilität des gebildeten leitfähigen Filaments verstanden werden, welches sich nach Reduktion der angelegten Spannung selbstständig wieder auflöst. Diese Instabilität wurde einer unzureichenden Temperaturableitung zugeordnet ⁶ und kann auch als Schreibfehler betrachtet werden.

Nichtflüchtigkeit der geschriebenen Informationen

Zur Überprüfung der Nichtflüchtigkeit der geschriebenen Informationen, wurden in jedem Schaltmodus, sprich BRS und URS, jeweils zwei Speicherzellen in den HRS und zwei in den LRS versetzt. Anschließend wurden die Widerstandsniveaus nach unterschiedlichen Zeitintervallen ausgelesen und auf den Erhalt der geschriebenen Informationen überprüft. Zwischenzeitlich wurden die Proben in einem Ofen bei Raumtemperatur einer erhöhten Temperatur von 85°C ausgesetzt. Die unterschiedlichen Widerstandsniveaus der beiden Speicherzellen im HRS ergeben sich aus einer unterschiedlichen Konditionierung: Die Speicherzelle „device 2“ wurde vor dem Test bereits mittels einer erhöhten Zyklierung konditioniert, was den niedrigeren Widerstand im HRS bedingt (siehe Abbildung 4-21 (a)). Die Proben wurden für maximal 10^5 s der Temperatur ausgesetzt. Die 10 Jahresextrapolation ergibt dabei ein sich leicht schließendes Fenster für die im BRS geschriebenen Informationen, wobei die Speicherzellen im HRS mit zunehmender Dauer anscheinend an Leitfähigkeit gewinnen, während die Proben im LRS in ihrem Widerstand zunehmen. So ergibt sich durch Extrapolation nach 10 Jahren ein Auslesefenster mit einem On/Off-Ratio von etwa 50, welches für ein fehlerfreies auslesen ausreicht.

Für die im URS geschriebenen Informationen ist keine Änderung der gelesenen Informationen zu erkennen. Die Speicherzellen im LRS bleiben über die Zeit unverändert und die Zellen im

HRS scheinen in ihrem Widerstand zuzunehmen. So nimmt in der 10-Jahres-Extrapolation das Auslesefenster zu und beträgt mehr als drei Größenordnungen.

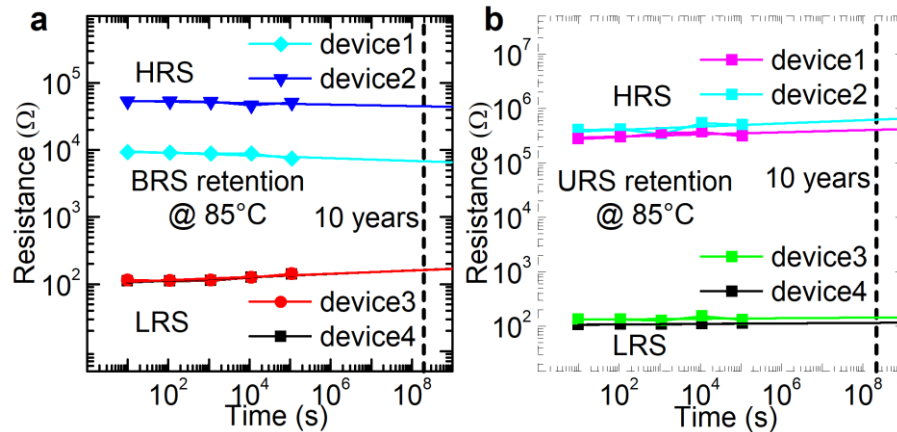


Abbildung 4-23: Messung der Langzeiterhaltung der geschriebenen Informationen von Yttriumoxid-basierten Speicherzellen für bipolares (a) und unipolares (b) resistives Schalten bei erhöhten Temperaturen von 85°C. Es wurden für jedes Schaltverhalten jeweils zwei Speicherzellen in den HRS und LRS versetzt und die gespeicherte Information nach Temperaturbehandlung in logarithmischen Zeitintervallen gelesen und überprüft. Die 10 Jahre-Extrapolation verspricht dabei eine gute Erhaltung der gespeicherten Informationen. Der Unterschied im HRS-Widerstand im BRS (blaue und cyanfarbige Datenpunkte) ergibt sich durch eine erhöhte Zyklierung der Speicherzelle „device 2“, um zu überprüfen ob die Konditionierung der Zellen einen Einfluss auf die Nichtflüchtigkeit der geschriebenen Informationen ausübt. Übernommen von Referenz¹¹⁷.

Somit ergibt sich eine erwiesene Nichtflüchtigkeit der geschriebenen Informationen in beiden Schaltmodi in einem Temperaturbereich bis 85°C, was typischerweise ein Kriterium für Verbraucherelektronik darstellt. Durch die BEOL-Kompatibilität ergeben sich so eine Vielzahl an möglichen Applikationen im Speichermarkt, als auch für Security-Applikationen oder in der Sparte der künstlichen Intelligenz.

4.2.6 Anwendbarkeit in neuromorphen Applikationen

Zurzeit wird die Thematik der künstlichen Intelligenz und des autonomen Lernens intensiv untersucht. Mit Hilfe von resistiven Speichern kann das Verhalten von Lernen und Vergessen gemimt werden,^{20,122,123} da die Veränderung des Widerstands von resistiven Speicherzellen ähnlich dem Verhalten von Neuronen ist, welche im Prinzip als eine Struktur mit zwei Ansteuerungszugängen mit einem modulierbaren Widerstand verstanden werden können.¹²⁴ Dabei stellen resistive Speicher eine interessante Technologie dar, weil sie im BEOL-Prozess zu existierenden Technologien und Schaltkreisen hinzugefügt werden können und somit die leichte Implantation neuer Feature ermöglichen. Die simple MIM-Struktur dieser Technologie ermöglicht zudem die leichte Vernetzung mittels Crossbar-Arrays und ermöglicht so die Herstellung hoch Vernetzter Speicherzellen, welche untereinander verknüpft sind. Dies ermöglicht das Nachahmen der Funktionsweise des Gehirns, was potenziell für die Verarbeitung großer Datenmengen, wie beispielsweise bei Anwendungen wie dem autonomen Fahren oder in der Bild- oder Spracherkennung,¹²⁵ von Bedeutung ist und dies bei gleichzeitig potenziell niedrigem Energieverbrauch.¹²⁶

Derzeit besteht eine Lücke zwischen der verwendeten und der benötigten Technologie in dem Bereich der künstlichen Intelligenz. Diese besteht teilweise noch aus Transistoren oder aus digital schaltenden resistiven Speicherzellen mit abrupten Set- und Reset-Vorgängen. So werden mehrere Zellen benötigt um das Verhalten einer Synapse zu mimen. Dabei sollte der ideale Kandidat für neuromorphe Anwendungen einen schrittweise modulierbaren Set- und/oder Reset-Prozess bereitstellen, um einen vereinfachten Zugriff auf eine hohe Anzahl von Widerstandszuständen zu ermöglichen. Mit anderen Worten ist eine lineare analog bzw. kontinuierlich einstellbare Leitfähigkeit in einem weiten Widerstandsbereich erwünscht. Aufgrund der gewünschten hohen Vernetzung der Speicherzellen ist außerdem ein geringer Stromverbrauch¹²⁷ (z.B. durch niedrige Betriebsspannungen bei kurzer Pulsdauer), bei gleichzeitiger Gewährleistung der Stabilität der Widerstandszustände (Beibehaltung der geschriebenen Informationen bei erhöhten Temperaturen, Dauerhaftigkeit und Störfestigkeit)¹²⁸ erforderlich. Die Kombination dieser Anforderungen ist komplex und benötigt in erster Linie eine Optimierung der resistiven Speicherzellen für die explizite Anwendung in Neuromorphics.

Abbildung 4-24 gibt das bereits präsentierte bipolare Schaltverhalten der Yttriumoxid-basierten Speicherzellen wieder. In Abbildung 4-24 (a) wird demonstriert wie das graduelle Reset-Verhalten der Speicherzellen verwendet werden kann, um intermediäre Widerstandslevel und somit zusätzliche Speicherzustände anzusteuern.

Die Speicherzelle beginnt dabei im LRS und wird zunächst im Reset-Vorgang bis zu einer positiven Spannung von 1,3 V getrieben und vollführt einen kleinen Reset. Anschließend wird ein kompletter Set-Vorgang mit einer Spannung $>1,5$ V durchgeführt und das Speicherelement somit wieder in den LRS versetzt (siehe rote I - V -Kurve). Bei der Aufprägung einer erhöhten Reset-Spannung von beispielsweise 1,6 V wird nun ein tieferer Reset-Prozess durchgeführt und resultiert in einem höheren HRS-Widerstand (siehe grüne I - V -Kurve). Dies kann schrittweise bis hin zur maximalen Reset-Spannung von 2,5 V durchgeführt werden, um reproduzierbar verschiedene intermediäre Widerstandszustände mittels des graduellen Reset-Prozesses anzusteuern.

In Abbildung 4-24 (b) ist dieses Verhalten nochmal in linearer Auftragung des Stroms dargestellt. Dies verdeutlicht wie reproduzierbar im Reset dieselbe I - V -Kurve durchlaufen wird und die Ansteuerung intermediärer Zwischenzustände erlaubt. Des Weiteren wird durch diese Art der Darstellung deutlich, dass ebenfalls das Set-Verhalten einen graduellen Charakter besitzt und nicht abrupt ist. Allerdings ist die Steigung der Kennlinie im Set-Vorgang deutlich steiler als im Reset-Prozess, weshalb eine niedrigere Schrittweite für die Ansteuerung verschiedener Widerstandszustände notwendig ist.

Dieses Vorgehen ist in Abbildung 4-25 (c) dargestellt. Im Gegensatz zu vorher werden nun die intermediären Widerstandslevels mittels Set-Vorgang angesteuert. In diesem Beispiel befindet sich die Speicherzelle zunächst im HRS und wird einem Set-Prozess niedrigerer Spannung ausgesetzt (lila Kurve). Anschließend wird die Set-Spannung schrittweise um 25 mV erhöht und dann wieder auf eine Spannung von 0 V reduziert. So ergibt sich eine zunehmende Leitfähigkeit im LRS mit zunehmender Set-Spannung bis schließlich im dunkelroten Kurvenverlauf der minimale Widerstand des LRS erreicht wird und ein Reset-Vorgang in positiver Spannungsrichtung (schwarze Kennlinie) die Speicherzelle wieder in den ursprünglichen Widerstandszustand des HRS zurückversetzt.

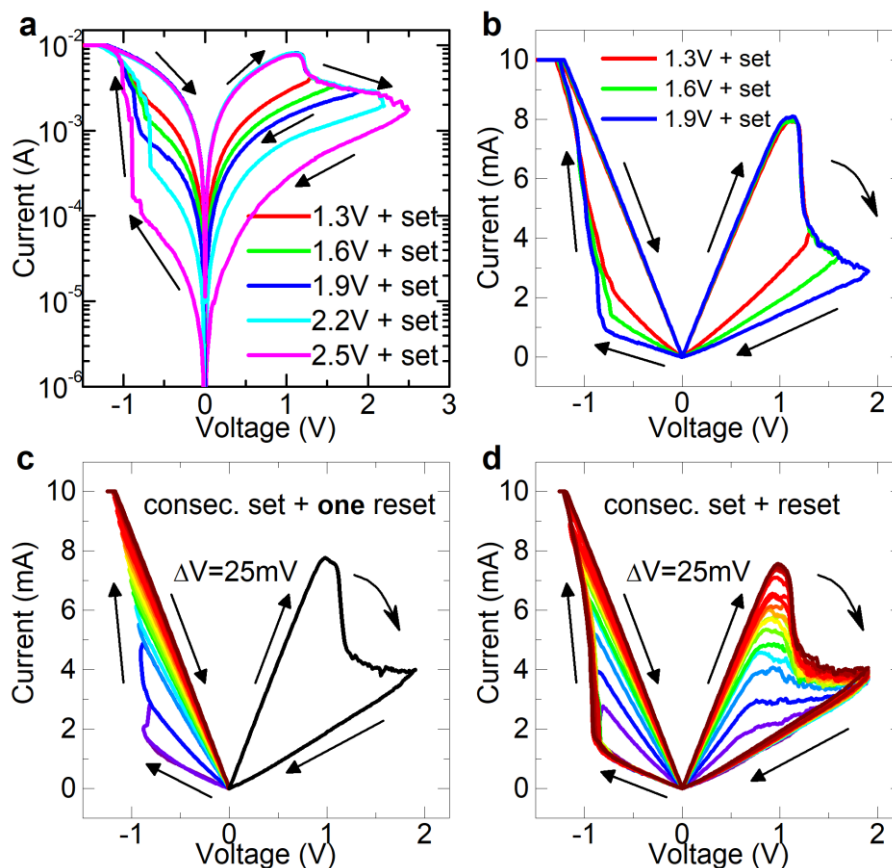


Abbildung 4-24: Verdeutlichung des graduellen Schaltverhaltens in Set und Reset. (a) Ansteuerung verschiedener intermediärer Widerstandslevel durch Variation der Reset-Spannung von 1,3 bis 2,5 V bei konstanter Set-Spannung. (b) durch die lineare Auftragung des Stromlevels wird das ebenfalls graduelle Schalten im Set-Vorgang deutlich. (c) So können mittels der schrittweisen Zunahme der Set-Spannung ebenfalls eine Vielzahl intermediärer Widerstandsniveaus angesteuert werden (gefolgt von einem Reset-Vorgang). (d) Die schrittweise Steigerung der Set-Spannung gefolgt von jeweils einem Reset-Vorgang mit konstanter Spannung verdeutlicht, dass ebenfalls im Set-Vorgang verschiedenen reproduzierbare Widerstandsniveaus angesteuert werden können. Teilweise übernommen aus Referenz¹¹⁷.

Abbildung 4-24 (d) verdeutlicht, dass der Reset-Vorgang ebenfalls nach jeder einzelnen Erhöhung der Set-Spannung vollzogen werden kann. Die unterschiedlichen intermediären Widerstandszustände sind dabei gut erkenn- und differenzierbar. Daher kann das identifizierte graduelle Schaltverhalten genutzt werden, um pro RRAM-Zelle mehrere Bits („multi-Bit storage“) zu speichern und bei gleichbleibender Strukturgröße die Informationsdichte bei gleichbleibender Chipgröße zu erhöhen.

Dieses graduelle Schaltverhalten im DC-Modus kann ebenfalls innerhalb von Pulsmessungen genutzt werden, wie es für neuromorphe Anwendungen notwendig ist. Das Verhalten der Speicherzellen durch gepulste Set- Und Reset-Prozesse ist in Abbildung 4-25 zusammengefasst.

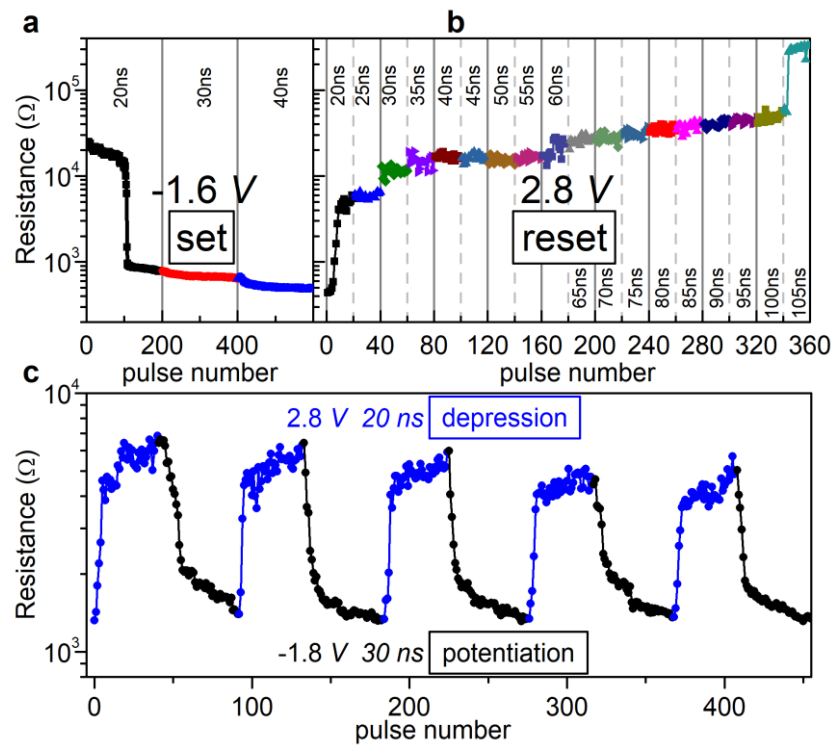


Abbildung 4-25: Pulsmessung der Yttriumoxd-basierten Speicherzellen. (a) Set-Vorgang mittels Spannungspulsen konstanter Amplitude (-1,6 V) und variierender Pulslänge im Bereich von 20 bis 40 ns. (b) Reset-Vorgang mittels Spannungspulsen konstanter Amplitude (+2,8 V) und variierender Pulslänge im Bereich von 20 bis 105 ns. (c) Fünf aufeinanderfolgende Zyklen aus Set und Reset mittels Spannungspulsen konstanter Pulsbreite, Spannungsamplitude und Pulszahl (50 Pulse im Reset („depression“) und 40 Impulse im Set („potentiation“)). Dabei ergibt sich ein On/Off-Ratio von etwa 5. Übernommen von Referenz¹¹⁷.

Dabei zeigt Abbildung 4-25 (a) wie das Widerstandslevel durch Spannungspulse konstanter Spannungsamplitude von -1,6 V über fast zwei Größenordnungen moduliert werden kann hin zu niedrigeren Widerständen. Hierbei kann durch Wahl unterschiedlicher Spannungslängen

(20 bis 40 ns) verschieden niedrige Widerstände erreicht werden. Dieser Vorgang wird auch als „potentiation“, sprich Potenzierung, bezeichnet.

Ähnlich wie im DC-Modus beobachtet, können mehrere intermediäre Widerstandsniveaus mit Hilfe des Resets auch bei Pulsmessungen angesteuert werden. So ergibt sich eine steuerbare Zunahme des Widerstandsniveaus („depression“ – sprich Depression) mit Pulsen konstanter Spannungsamplitude von 2,8 V im Bereich von nahezu drei Größenordnungen. Dabei erlaubt die Wahl längerer Pulsbreiten die schnellere Ansteuerung von höheren Widerstandsniveaus. Für beide Experimente (Potenzierung und Depression) ist die Zeit des Spannungsabfalls und –anstiegs der Pulsspannung konstant mit jeweils 20 ns gewählt worden.

Hier ist zu erwähnen, dass im Pulsmodus erhöhte Spannungen für den Reset-Vorgang verwendet werden können (verglichen mit dem DC-Modus in Abbildung 4-21), da aufgrund der gewählten kurzen Pulsdauer kein Set-Vorgang im URS-Modus beobachtet werden konnte. So eröffnen Pulsmessungen ein erhöhtes On/Off-Verhältnis im resistiven Schaltprozess auch im bipolaren Modus. Dies legt die Vermutung nahe, dass URS und BRS aufgrund ihrer unterschiedlichen Schaltmechanismen ebenfalls auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen.

Für die Vergleichbarkeit mit der Funktionsweise von Neuronen wurden die RRAM-Speicherelemente abschließend mit Pulsstimuli konstanter Pulsbreite und Pulsamplitude ausgesetzt. Dabei wurden 40 Pulse mit einer Spannung von -1,8 V und einer Pulsbreite von 30 ns für die Potenzierung und 50 Pulse mit einer Pulsamplitude von 2,8 V und einer Pulsbreite von 20 ns für die Depression verwendet. Wie in Abbildung 4-25 (c) in Form von 5 aufeinanderfolgenden Zyklen von Depression und Potenzierung dargestellt, kann die synaptische Gewichtung hier in Form der Modulierung des Widerstands der resistiven Speicherzelle mit einem On/Off-Ratio von 5 moduliert und gemittelt werden.

4.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse, Diskussion und Ausblick

Im Rahmen dieser Studie konnten Yttriumoxid-basierte resistive Speicher als neue interessante Vertreter für Speicher- und neuromorphe Anwendungen präsentiert werden. In dieser Studie konnte zudem zum ersten Mal die Koexistenz von URS, BRS und TRS in einer auf Yttriumoxid-basierten Schichtkombination demonstriert werden. Durch Einstellen des Sauerstoffgehalts kann das resistive Schaltverhalten und die Schaltdynamik in einem weiten Rahmen gezielt gesteuert und ein Übergang von abrupten zu graduellen Schaltverhalten erzeugt werden. Zudem können die benötigten Schaltspannungen und so potenziell der Energieverbrauch durch Manipulation des Sauerstoffgehalts der Yttriumoxidschichten reduziert werden.

Die Speicher zeigen eine enge Verteilung der Operationsspannungen bei zugleich hohem Auslesefenster zwischen dem HRS und LRS. Speziell die Tests der Erhaltung und Nichtflüchtigkeit der geschriebenen Informationen bei erhöhter Temperatur, machen die Speicher interessant für Anwendungen in der Verbraucherelektronik, welche durch die prinzipiell erreichte CMOS-Kompatibilität von Yttriumoxid und verwendeten Depositionstemperaturen von 425°C darstellbar ist. Die erreichte Formierfreiheit erhöht zudem die Attraktivität Yttriumoxid-basierter Speicher für alle angesprochenen Applikationen, da das grundlegende Problem der device-to-device Variabilität dadurch reduziert werden kann.

Der exakte Ursprung der erreichten Formierfreiheit kann derzeit jedoch nicht eindeutig bestimmt werden. Hier können drei unterschiedliche Mechanismen, oder eine Kombination aus diesen als Grundlage für die beobachtete Formierfreiheit verstanden werden:

- Ein durch das Wachstum bedingtes Sauerstoffdefizit der Yttriumoxidschichten, welche in Kombination mit der initialen, der kubischen Yttriumoxidschichten inhärenten Defektdichte im Anionengitter, zu starken Reduktion der Formierspannung führt
- Eine energetisch begünstigte Formierung von einer Kette von Sauerstoffvakanzten im kubischen Kristallgitter des Yttriumoxids, welche den Ionen- und Stromtransport zwischen den Elektroden begünstigt.
- Eine vereinfachte Formierung des leitfähigen Filaments entlang von Korngrenzen (siehe hierzu auch Kapitel 4.4).

Speziell das graduelle Schaltverhalten und die damit einhergehenden ansteuerbaren intermediären Widerstandslevel, eignen sich insbesondere für Multibit-Speicher und bieten eine gute Grundlage zur Anwendung in neuromorphen Systemen. Diese intermediären Widerstandsniveaus konnten zudem teilweise mit quantisierten Leitungszuständen korreliert



werden, was interessant für weitere Studien ist und von Wichtigkeit für das Verständnis des resistiven Schaltmechanismus.

Erste Simulationen in Kooperation mit Prof. Enrique Miranda zur Korrelierung der intermediären Leitungszustände mit einer Ladungsträgerinjektion über eine Nanokonstriktion zeigten gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die erste Implementierung des sogenannten „Quantum Point Contact“ (QPC) Modells in das in Kapitel 4.1.2.2 demonstrierte Kompaktmodell der verschiedenen Schaltmodi ist vielversprechend und soll innerhalb eines gemeinsam beantragten DFG-Projektes weiterentwickelt werden.

4.3 Oxygen Engineering – gezielte Manipulation des Sauerstoffgehalts – in Tantaloxid

Während dieser Doktorarbeit wurden innerhalb der Arbeitsgruppe ebenfalls Untersuchungen an Tantaloxid-basierten Speicherzellen durchgeführt und berichtet. Der Einfluss der Manipulation des Sauerstoffgehalts auf das resistive Schaltverhalten des ebenfalls auf TiN und Pt-Elektroden basierenden Systems, wurde bereits ausführlich innerhalb der Referenzen ¹¹³ und ⁸¹ behandelt, weshalb der Vollständigkeit halber an dieser Stelle die Ergebnisse nur zusammenfassend dargestellt werden sollen.

Für die Untersuchungen wurden Tantaloxidschichten mittels Molekularstrahlepitaxie mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt gewachsen. Der Sauerstofffluss wurde während des Wachstums zwischen 0,2 und 2,5 sccm variiert, wobei die Schichten, welche bei 0,2 sccm gewachsen wurden die am niedrigsten oxidierten Schichten darstellen.

Strukturell ergibt sich ein Unterschied zu den bisher untersuchten Systemen, indem Tantal eine Vielzahl verschiedener Valenzzustände in Sauerstoff-manipulierten Schichten annehmen kann und in XPS-Messungen alle Valenzzustände zwischen 0 bis +5 detektiert werden konnten.

Die Bandlücke kann mit Variation des Sauerstoffgehalts von 4,6 eV um etwa ein Elektronenvolt auf 3,6 eV reduziert werden, während die Dichte der Schichten mit Reduktion der Schichten zunimmt.

Die Formierspannung zeigt eine deutliche Reduktion von über 10 V hin zu nahezu formierfreien Speicherzellen bei einer Schichtdicke von ca. 20 nm. Innerhalb der Zellen konnten ebenfalls URS, BRS und TRS identifiziert werden, wobei die Zellen dieselbe Spannungspolarisation für die verschiedenen resistiven Schaltmechanismen aufweisen, wie die bereits in dieser Arbeit präsentierten Systeme basierend auf Pt- und TiN-Elektroden.

Im URS wird dabei ein On/Off-Ratio von ca. 200 erreicht, während im bipolaren Schaltmodus ein On/Off-Ratio von etwa 100 erreicht werden kann.

Hervorzuheben ist das TRS in den Tantaloxidschichten: Während in den zuvor präsentierten Systemen das TRS lediglich zwischen einzelnen URS Zyklen auftritt und nicht stabilisiert werden konnte, ist das in Tantaloxid identifizierte TRS über 100 DC-Zyklen stabil und kann isoliert angesteuert werden. Dabei kann das URS und TRS nur für Schichten mit hohem Sauerstoffgehalt und niedriger Defektdichte im Anionengitter stabilisiert werden. Ähnlich zu den dargestellten Ergebnissen bezüglich der Sauerstoffmanipulation in Hafniumoxid-basierten Speicherzellen.

4.4 Grain Boundary Engineering – gezielte Manipulation von Korngrenzen – in Hafniumoxid

In diesem Kapitel wird beschrieben wie über die geschickte Wahl von Substrat und Elektrode in Kombination mit den Wachstumsbedingungen der funktionalen Hafniumoxidschicht die Bildung favorisierter Korngrenzen, welche den Formierungsprozess für RRAM-Applikationen begünstigen, gezielt eingestellt werden kann.

4.4.1 Motivation und bisheriges Verständnis von Korngrenzen im Schaltprozess

Im Allgemeinen basiert der Schaltmechanismus in Oxid-basierten resistiven Speichern auf der Bildung und Auflösung von lokalisierten, leitfähigen Filamenten.^{129–134} Diese Filamente werden als lokalisiert sauerstoffdefizitäre Stromleitpfade beschrieben, welche durch eine Kombination aus angelegtem elektrischem Feld und Temperatur-induzierter lokaler Verarmung an Sauerstoff erzeugt werden.⁶ Zudem können die Elektroden im Schaltprozess teilnehmen und Sauerstoff aufnehmen oder abgeben.^{27,92} Das leitfähige Filament entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit in einer Umgebung mit erhöhter initialer Defektdichte oder erhöhter Rauigkeit der Elektrode. Dadurch ergibt sich eine bedingte Zufälligkeit des Formier- und Schaltprozesses in resistiven Speichern, welcher zudem schneller als eine Nanosekunde⁸ ablaufen und auf einen wenige nanometergroßen Bereich limitiert sein kann. Die Kombination dieser Eigenschaften ergibt offene wissenschaftliche Fragestellungen sowie Herausforderungen für die Etablierung der resistiven Speichertechnologie:

- ein genaues Verständnis der Interaktion der verschiedenen zu Grunde liegenden Mechanismen im Schaltvorgang sowie ein exaktes Bild des Mechanismus des Schaltverhaltens
- die Rolle von Korngrenzen im resistiven Schaltvorgang
- eine vergleichsweise hohe Variation der Schaltparameter von Speicher zu Speicher (device-to-device) sowie eine Variation von Zyklus zu Zyklus (cycle-to-cycle) innerhalb einzelner Zellen^{92,135–138}
- eine gezielte Kontrolle des Schaltvorgangs (feste Schaltparameter, gezielte Ansteuerung verschiedener Widerstandslevel etc.)

Im Folgenden werden die einzelnen Punkte genauer diskutiert und erläutert.

Ein exaktes Bild des Mechanismus des auf Sauerstoffvakanzen-basierten resistiven Schaltvorgangs ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Dies gilt insbesondere für Hafniumoxid-basierte Speicher. Die meisten experimentellen Versuche der Abbildung des Filaments sind

auf indirekte Darstellungen limitiert, wie beispielsweise die Detektion lokaler Stromüberhöhungen mittels Rasterkraftmikroskopie (CAFM).¹³⁹ Während in Titanoxid-basierten Speichern eine Korrelation zu substöchiometrischen Magnéli-Phasen verwirklicht werden konnte, ist die Zusammensetzung des leitfähigen Filaments in Hafniumoxid-basierten RRAM noch nicht final identifiziert, obwohl in jüngster Vergangenheit weitere Schritte zu dessen Auflösung erreicht werden konnten.^{83,140–143}

Des Weiteren ist die Rolle von Korngrenzen im resistiven Schaltprozess in der Literatur unzureichend untersucht und geklärt. Die Untersuchungen begrenzen sich hauptsächlich auf CAFM-Messungen^{139,144,145} und Dichtefunktionaltheorie-Simulationen (DFT)^{144,146–149}, welche eine erhöhte lokale Leitfähigkeit, Defektdichte und Diffusion, bei gleichzeitig verminderter Defektbildungsenthalpie für Vakanzen und Zwischengitteratome und verringerter Diffusionsbarriere für Sauerstoffionen suggerieren.¹⁵⁰ Im Bereich der High-k-Dielektrika wurden Korngrenzen als Ursprung von Leckströmen und dielektrischen Durchbrüchen identifiziert.^{151–155} Die Kombination dieser Eigenschaften sollten Korngrenzen als interessantes Werkzeug im Bereich der resistiven Speicher hervorheben, stattdessen wurden Korngrenzen aufgrund ihrer normalerweise zufälligen Orientierung und Struktur bisher als Ursprung für Speicher zu Speicher Variationen interpretiert.^{156,157}

Daher wird zumeist auf das Wachstum von polykristallinen Schichten für Speicheranwendungen verzichtet. Stattdessen werden vermeintlich amorphe Schichtsysteme bevorzugt, welche isomorphe Materialeigenschaften zeigen sollen. Allerdings stellt sich die Frage wie amorph diese Schichten wirklich gewachsen werden können, da auch bei niedrigen Abscheidetemperaturen zumeist nanokristalline Bereiche entstehen können. Des Weiteren konnte ein Übergang von amorphen zu polykristallinen Hafniumoxidschichten bereits bei Behandlung mit niedrigen Temperaturen von 200°C bei kurzen Zeiten von 20 Minuten beobachtet werden. Dabei sind typische Back-End-Of-Line-Prozesstemperaturen bereits deutlich höher. Werden nun die lokalen hohen Temperaturen, die durch Joulesche Wärme im Formierprozess (bis zu 1000 K)¹⁵⁸ und Schaltprozess (über 620 K)^{159,160} lokal in resistiven Speicherzellen entstehen können, berücksichtigt, sollte der Untersuchung des Schaltverhaltens von kristallinen Schichten und der Rolle von Korngrenzen zusätzlich eine erhöhte Bedeutung zugeschrieben werden.

In dieser Studie wird daher die Manipulation von, für RRAM-Applikationen begünstigender, Korngrenzen demonstriert (Grain Boundary Engineering). Durch Wahl geeigneter Wachstumsbedingungen ist es möglich die Formierung niedrigerenergetischer Kleinwinkelkorngrenzen hoher Symmetrie mit einer begrenzten Anzahl möglicher

Korngrenzenkombinationen zu erzeugen. Durch geeignete Wahl der Schichtdicke können so Korngrenzen etabliert werden, welche die komplette dielektrische Schicht durchlaufen und beide Elektroden miteinander verbinden. Somit ergibt sich ein begünstigter und definierter Pfad für den benötigten dielektrischen Durchbruch, welcher zu einer niedrigen Dispersion der Formierspannungen im Bereich der Schaltspannungen führt.

Durch die Lokalisation des Schaltprozesses im Bereich der Korngrenze in Kombination mit der hohen Kristallinität und Orientierung der einzelnen Körner, ergibt sich zudem ein ideales System für TEM-Untersuchungen und zur Identifikation der Rolle von Korngrenzen und potenziellen Visualisierung des leitfähigen Filaments in RRAMs.

4.4.2 Verwendete Depositionsparameter

Die TiN- und Hafniumoxidschicht wurden bei den in Tabelle 4-3 aufgeführten Wachstumsbedingungen mittels Molekularstrahlepitaxie auf ein c-cut Al₂O₃-Substrat abgeschieden. Eine 100 nm dicke TE wurde mittels DC-Sputteranlage und in Kombination mittels Lithographie auf die Hafniumoxidschicht aufgebracht. Dabei wurden Strukturgrößen der Speicherzellen von 30x30 µm² hergestellt.

Tabelle 4-3: Wachstumsparameter von TiN und Hafniumoxid.

Schicht	Material	T °C	Gas	η sccm	P mBar	rf-power W	Rate Å/s
1	TiN	810	N ₂	0,8	6,5x10 ⁻⁶	330	0,3
2	HfO ₂	525	O ₂	1,0	1,1x10 ⁻⁶	200	0,7

4.4.3 Strukturelle Analyse

Die Förderung niedrigerenergetischer Korngrenzen mit hoher Symmetrie kann durch das Wachstum einer hochkristallinen Hafniumoxidschicht mit epitaktischer Relation zu der unterliegenden TiN-BE und dem verwendeten c-cut Aluminiumoxids substrat erreicht werden. Dabei entsteht zuallererst die epitaktische Relation zum Substrat durch das epitaktische Wachstum der TiN-Schicht auf dem Al₂O₃-Substrat. Die strukturelle Analyse mittels Röntgenbeugung (XRD), Röntgenreflektometrie (XRR), Hellfeld-

Rastertransmissionselektronenmikroskopie (BF-STEM) und Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED) ist in Abbildung 4-26 dargestellt.

Das Röntgenbeugungsmuster in Abbildung 4-26 (a) zeigt jeweils einen dominanten Reflex für monoklines, (11 $\bar{1}$)-orientiertes Hafniumoxid sowie kubisches, (111)-orientiertes Titannitrid (300 nm in grün, 45 nm in blau). Dies indiziert ein hoch texturiertes Wachstum. Zudem sind beide Reflexe von Laue-Oszillationen überlagert, was auf eine gute Grenzfläche niedriger Rauigkeit schließen lässt und in Kombination mit dem hoch texturierten Wachstum auf eine epitaktische Relation zwischen der Hafniumoxidschicht und der TiN-Schicht, sowie zwischen der TiN und dem Aluminiumoxidsubstrat hindeutet.

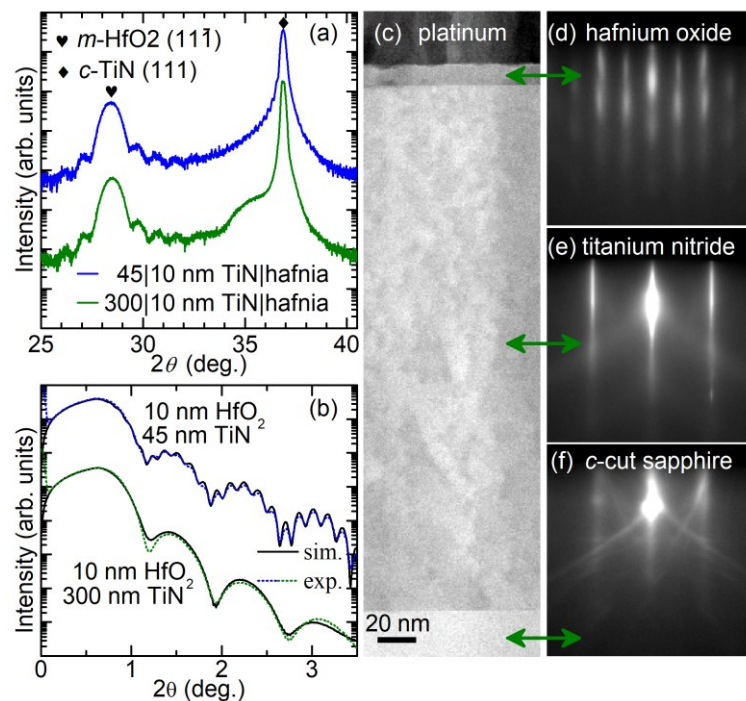


Abbildung 4-26: Strukturelle Analyse der untersuchten Schichtkombination c-cut Al₂O₃|TiN|HfO₂|Pt mit unterschiedlich dicker TiN Elektrode (300 nm und 45 nm). (a) θ -2 θ -Beugungsmuster und (b) XRR-Aufnahmen mit zugehörigen Fits der TiN- und Hafniumoxidschichten. (c) BF-STEM-Aufnahme der Probe mit 300 nm dicker BE. (d)-(f) RHEED-Aufnahmen des Wachstums der (d) Hafniumoxidschicht, (e) der Titannitridschicht und (f) des Al₂O₃-Substrats. Übernommen von Referenz¹⁶¹.

Die in Abbildung 4-26 (b) abgebildeten XRR-Daten und ihre Analyse bestätigen die angestrebten Schichtdicken der jeweils etwa 10 nm dicken Hafniumoxidschicht und der 300 bzw. 45 nm dicken Titannitridschicht, welche als BE fungiert. Die Platin-TE wurde erst nach den Röntgenbeugungs- und –reflektionsexperimenten zur vereinfachten Analyse der Schichtdicken abgeschieden. Die Analyse der XRR-Oszillationen zur Schichtdickenbestimmung wurde mittels RCRefSim¹⁰⁹ und einer angenommenen Dichte von 9,68 g/cm³ für Hafniumoxid¹⁶² durchgeführt und ergeben eine Rauigkeit von 1,22 nm für Hafniumoxid und 0,80 nm für TiN. Die XRR-Daten weisen ungedämpfte Oszillation bis hin zu einem Aufnahmewinkel von 7° auf, was ebenfalls auf eine niedrige Grenzflächen- und Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Schichten schließen lässt.

Eine BF-STEM-Aufnahme an einer präparierten TEM-Lamelle mit einer Schichtdicke von 300 nm der TiN-BE ist in Abbildung 4-26 (c) dargestellt und bestätigt die durch die XRD und XRR indizierte hohe Kristallinität sowie die geringen Ober- und Grenzflächenrauigkeiten trotz großer Elektrodendicke.

Die RHEED Aufnahmen (siehe Abbildung 4-26 (d)-(f)) stellen kristallographische Informationen über das aufeinanderfolgende Wachstum von TiN auf dem (0001) orientiertem Al₂O₃-Substrat sowie von Hafniumoxid auf TiN bereit und indizieren jeweils ein epitaktisches Schicht-für-Schicht Wachstum. Die zusätzlichen Intensitäten der RHEED Aufnahme des Wachstums der Hafniumoxidschicht (d) im Vergleich zu der Titannitridschicht bedeutet eine größere Gitterkonstante in der Ebene des Hafniumoxids.

Wie demonstriert, kann der Texturtransfer auch für dickere Schichtdicken der TiN-Elektrode erreicht werden. Dies ist von spezieller Bedeutung um den Widerstand der Elektrode zu verringern. Zudem dient eine dickere Elektrode als thermischer Anker, was speziell für das Schalten einer elektronentransparenten TEM-Lamelle⁸³ zur *in-situ* Beobachtung des Schaltverhaltens mittels TEM von hoher Wichtigkeit ist, um Stromdichten und damit einhergehend lokale Joulesche Wärme zu minimieren.

Informationen über die globale und lokale Kristallstruktur und -orientierung der Schichten sind in Abbildung 4-27 dargestellt. Dabei wird die Kristallorientierung innerhalb der Hafniumoxid- und Titannitridschicht der gesamten Probenfläche mittels Röntgenbeugung-basierter Polfiguren dargestellt (siehe Abbildung 4-27 (a) und (b)) und mit der lokalen Information aus Elektronenbeugungs-basierter Polfiguren (siehe Abbildung 4-27) aus „Automated Crystal Orientation Mapping“-Daten, welche an einer TEM-Lamelle aufgenommen wurden, verglichen.

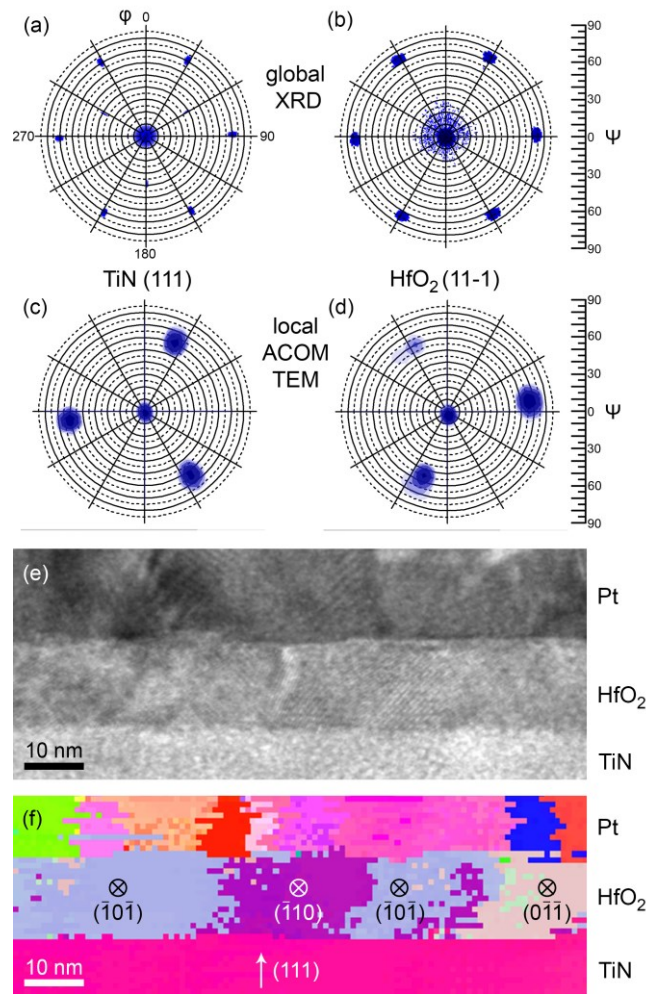


Abbildung 4-27: Polfigur- und ACOM-Daten des untersuchten TiN|HfO₂|Pt-Systems. (a) und (b) Polfigur der TiN {111}- und *m*-HfO₂ {11 $\bar{1}$ }-Gitterebenen mittels Röntgenbeugung über der gesamten Probenfläche. (c) und (d) lokale Polfigur derselben Gitterebenen für TiN und *m*-HfO₂ mittels Elektronenbeugung an einer TEM-Lamelle. (e) TEM-Aufnahme der untersuchten Schichtkombination TiN|HfO₂|Pt. (f) Lokale Indizierung der Kristallorientierungen mittels ACOM der in (e) dargestellten Schichtumgebung. Übernommen aus Referenz¹⁶¹.

Die Polfiguren über die gesamte Probenoberfläche für die {111}-orientierten TiN- und {11 $\bar{1}$ }-orientierten HfO₂-Gitterebenen wurde bei $2\theta = 36,82^\circ$ bzw. $28,68^\circ$ aufgenommen und zeigen eine begrenzte Anzahl lokalisierter Intensitäten für beide untersuchten Schichten. Dies unterstreicht das hoch texturierte Wachstum der jeweiligen Schichten. Für beide Polfiguren zeigt sich jeweils eine Intensität im Zentrum der Polfigur sowie eine 6-zählige Rotationsymmetrie, welche für beide Schichten Intensitäten bei den gleichen ϕ -Winkeln

aufweisen. Dies deutet auf einen Texturtransfer von dem (0001) Saphirsubstrat auf die TiN- bis hin zu der Hafniumoxidschicht hin. Die drei zusätzlichen Intensitäten in der Polfigur der TiN-Gitterebenen kann den $\{\bar{1}2\cdot4\}$ -Gitterebenen des Saphirsubstrats zugeordnet werden.

Durch die monokline Kristallstruktur von Hafniumoxid deutet die gemessene 6-zählige Rotationssymmetrie der Polfigur auf sechs unterschiedliche, in der Ebene rotierte Vorzugsorientierungen innerhalb der Hafniumoxidschicht hin.

Durch die kubische Kristallstruktur des Titannitrids ergäbe eine einkristalline Titannitridschicht eine 3-zählige Rotationssymmetrie für die (111) Richtung. Die beobachtete 6-zählige Rotationssymmetrie erlaubt daher zwei mögliche Interpretationen:

1. Zwei definierte, in der (111)-Ebene um 60° rotierte, bevorzugte Kristallorientierungen des Titannitrids
2. Ein Gitterstapelfehler (ABCACB anstatt ABC) wie von Beck et al.¹⁶³ für Platinschichten postuliert

Zu der Identifikation der tatsächlichen Mikrostruktur sind die reinen Röntgenbeugungsinformationen unzureichend. Deshalb wurde eine elektronentransparente TEM-Lamelle präpariert und ein ACOM-Datenset der lokalen Mikrostruktur aufgenommen. Dabei wird ein parallelisierter Elektronenstrahl über die Probe gerastet und die Elektronenbeugungsinformation aufgenommen. Dies ermöglicht eine hochaufgelöste Identifikation der Kristallstruktur und -orientierung in jedem aufgenommenen Pixel, wie in Abbildung 4-27 (f) dargestellt. Aus diesen Daten können zudem die in Abbildung 4-27 (c) und (d) abgebildeten Polfiguren extrahiert werden. So wird deutlich, dass der abgebildete Bereich aus der TEM-Aufnahme in Abbildung 4-27 (e) das Wachstum drei unterschiedlicher, präferierter Hafniumoxidorientierungen auf einem einkristallinen TiN-Korn darstellt. In Kombination mit der TEM-Aufnahme und der lokalen Information aus der Elektronenbeugung, kann so endgültig die Mikrostruktur des Schichtsystems identifiziert werden.

Es handelt sich nicht um einen Stapelfehler, sondern um zwei präferierte Wachstumsorientierungen der TiN-Schicht, welche jeweils um 60° zueinander rotiert aufwachsen.¹⁶⁴ Die Korngröße der TiN-Schicht ist dabei deutlich größer als die etwa 10 nm großen Hafniumoxidkörner.

Zu jeder der zwei TiN-Orientierungen existieren jeweils drei kristallographisch präferierte Hafniumoxidorientierungen, welche jeweils um 120° zueinander rotiert sind. Auf diese Weise ergeben sich die global gemessene 6-zählige Rotationsachse in den Röntgenbeugungsbasierten globalen Polfiguren aus Abbildung 4-27 (a) und (b).

Durch den demonstrierten Texturtransfer ergibt sich so eine stark begrenzte Anzahl an präferierten Kornorientierungen in der Hafniumoxidschicht und somit eine begrenzte Anzahl von möglichen Korngrenzen. Dies bildet die Grundlage des in dieser Studie vorgestellten Ansatzes der Manipulation von Korngrenzen in Hafniumoxid. Bereits in Abbildung 4-27 (f) wird deutlich, dass durch die zusätzliche Wahl der Schichtdicke im Bereich der Größe der Hafniumoxidkörner Korngrenzen erzeugt werden können, welche die gesamte dielektrische Schicht von Elektrode zu Elektrode unter einem niedrigen Winkel durchlaufen.

Die Analyse einer auf diese Art und Weise eingestellten Korngrenze ist in Abbildung 4-28 dargestellt.

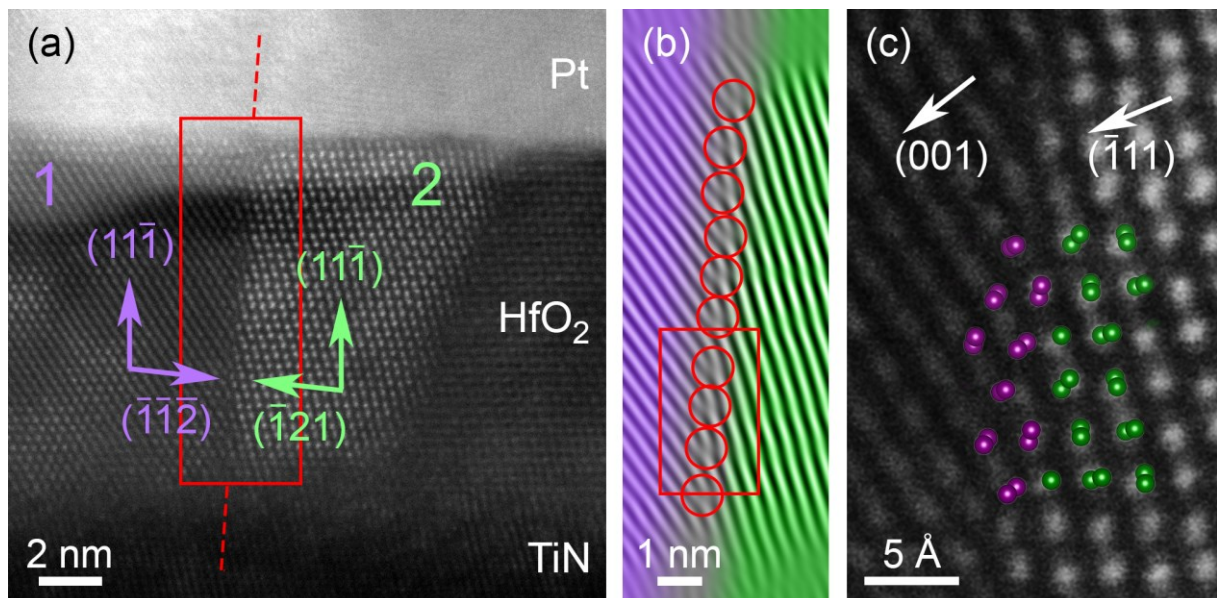


Abbildung 4-28: High-Angle Angular Dark Field (HAADF) Analyse des untersuchten Schichtsystems. (a) HAADF-STEM-Aufnahme der untersuchten Schicht mit einer repräsentativen Korngrenze zwischen einem $(\bar{1}10)$ - (Korn 1) und einem $(\bar{1}0\bar{1})$ orientierten (Korn 2) Hafniumoxidkorn. Die Korngrenze und ihr Verlauf ist durch die rote Box und die gestrichelte Linie markiert. (b) Inverse Fast Fourier Transformation (IFFT) der d_{001} and d_{111} -gefilterten FFT der Körner 1 and 2. Die unterbrochenen $(001)/(\bar{1}11)$ Gitterebenen für die angrenzenden Körner sowie die Punkte des Coincident Site Lattice sind identifiziert und markiert. (c) HAADF-STEM-Aufnahme des in (b) markierten Bereichs mit simuliertem Dichtefunktionaltheorie Modell für die dargestellte Korngrenzenumgebung. Zu Korn 1 zugehörige Hafniumionen sind lila koloriert, zu Korn 2 zugehörige Hafniumionen sind grün koloriert. Übernommen von Referenz¹⁶¹.

Das hochtexturierte Wachstum der Hafniumoxidschicht vereinfacht dabei die Darstellung der Korngrenzen mittels hochauflösender Rastertransmissionselektronenmikroskopie und erlaubt die Darstellung auf atomarer Auflösung. Der in Abbildung 4-28 verwendete Abbildungsmodus ist „High-Angle Angular Dark Field“ (HAADF), welcher die Darstellung von Atomsäulen von Hafniumionen hoher Ordnungszahl ermöglicht.

In Abbildung 4-28 (a) sind drei Hafniumoxidkörner unterschiedlicher Kristalle dargestellt. Dabei liegt die Korngrenze zwischen den als Korn 1 und Korn 2 indizierten Körner „edge on“ zur Aufnahmerichtung und ermöglicht eine detaillierte Analyse der Korngrenze. Die Korngröße der einzelnen Hafniumoxidkörner beträgt etwa 10 nm und ist damit in der Größenordnung der Schichtdicke. In Kombination mit dem demonstrierten Texturtransfer führt dies zu durchgängigen Korngrenzen, welche beide Elektroden miteinander verbinden.

Die Lage der Körner 1 und 2 erlaubt Hochauflösung und weitere kristallographische Analyse. Alle Körner weisen eine $(11\bar{1})$ Wachstumsorientierung auf und unterscheiden sich in ihrer Orientierung in einer Rotation von 120° um die Wachstumsrichtung. Dadurch ergibt sich, wie zwischen Korn 1 und 2 ersichtlich, eine Korngrenze hoher Symmetrie und kleinem Winkel, welche in Korn 1 in einer $(\bar{1}\bar{1}2)$ und in Korn 2 in einer $(\bar{1}21)$ Ebene endet.

Bei der Verwendung einer „Inverse Fast Fourier Transformation“ (IFFT) für die Gitterebenen der beiden Körner, werden die jeweiligen Enden der Gitterebenen in der Korngrenze in Form einer hohen Anzahl an Gitterfehlstellen deutlich. Die in Abbildung 4-28 (b) durch rote Kreise hervorgehobenen Gitterfehlstellen verdeutlichen die hohe Defektdichte entlang der Korngrenze. So ergeben sich entlang der etwa 10 nm langen Korngrenze 11 zählbare Gitterfehlstellen mit einer Periodizität von etwa 1 nm (0,945 Å). Hier ist zu beachten, dass durch den Abbildungsmodus lediglich Atome hoher Ordnungszahl dargestellt werden. Durch die hohe Defektdichte im Kationengitter in der Umgebung der Korngrenze, ist in Betracht der Ladungsneutralität eine ebenso erhöhte Dichte an Defekten im Anionenuntergitter, sprich Sauerstoffvakanz, zu erwarten.

Durch die strukturelle Auflösung der Struktur von Korngrenzen auf atomarer Ebene konnte eine erste DFT-Simulation der Korngrenze und ihrer Umgebung erreicht werden. Diese ist in guter Übereinstimmung mit den aufgenommenen HAADF-STEM Aufnahmen, wie in Abbildung 4-28 (c) ersichtlich. Bei der Simulation wurde nur eine geringe Anzahl an unterkoordinierten Hafniumionen in der Grenzfläche identifiziert, was die gefundene Stabilität und niedrige Bildungsenthalpie in der Simulation dieser Korngrenzenstruktur begründet. Die DFT-Simulationen wurden von Dr. Keith McKenna (Department of Physics, University of York) durchgeführt. Aus den Simulationen ergeben sich die in Tabelle 4-4 aufgeführten

Gitterparameter, sowie die damit verbundene Superzelle in Abbildung 4-29. Weitere Details zu den Simulationen sind in Referenz¹⁶¹ beschrieben.

Tabelle 4-4: Liste der durch DFT berechneter Gitterparameter für monoklines Hafniumoxid, mit Vergleich zu experimentell ermittelten Werten.¹⁶⁵ Übernommen von Referenz¹⁶¹.

	DFT	Experiment ¹⁶⁵	% difference
a (Å)	5.131	5.116	+ 0.3
b (Å)	5.186	5.172	+ 0.3
c (Å)	5.311	5.295	+ 0.3
β (°)	99.70	99.18	+ 0.5
r_{Hf} (Å)	0.275, 0.043, 0.208		
r_{O1} (Å)	0.068, 0.331, 0.346		
r_{O2} (Å)	0.449, 0.758, 0.479		

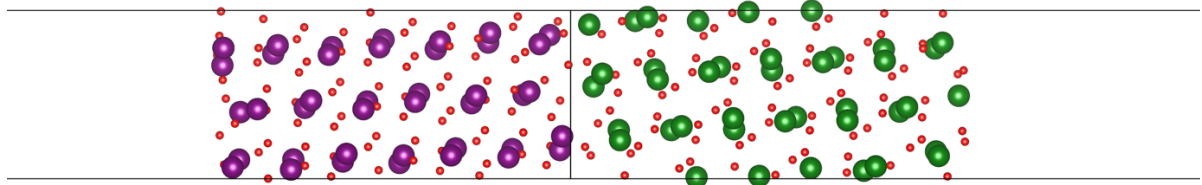


Abbildung 4-29: Für DFT-Simulationen verwendete Superzelle zur Modellierung der Grenzfläche / Korngrenzenumgebung zweier monokliner Hafniumoxidkörner mit $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ und $(\bar{1}21)$ terminierten Gitterebenen. Die Hafniumionen zugehörig zu Korn 1 sind lila dargestellt während die zu Korn 2 zugehörigen grün abgebildet sind. Sauerstoffionen sind in rot dargestellt. Eine Lücke von 10 Å wurde eingefügt, um einer Interaktion der beiden freien Oberflächen vorzubeugen. Übernommen von Referenz¹⁶¹.

Mit den in der Analyse der Korngrenze erhaltenen Informationen, kann die Korngrenze ebenfalls mittels des sogenannten „Coincidence Site Lattice“ (CSL) Modells analysiert werden.

Dabei werden Korngrenzen mit einer hohen Anzahl geteilter Gitteratompositionen als niedrig energetische Korngrenzen betrachtet. Σ ist eine Kennzahl der Übereinstimmung der Gitterpositionen in der Korngrenze. Σ wird dabei als der reziproke Wert der Anzahl der geteilten Gitterpositionen, geteilt durch die gesamte Anzahl an Gitterpositionen in der Korngrenze definiert. So gilt beispielsweise für einen Einkristall $\Sigma=1$ und für eine Zwillingskorngrenze $\Sigma=3$.

Für Korngrenzen, die durch zwei zueinander in einer Ebene verdrehten Körner gebildet werden, kann Σ berechnet werden, indem die Einheitszelle der Korngrenzengrenzfläche durch die sich ergebende Fläche, welche aus der periodisch erscheinenden Gitterpunktüberlagerungen beider Kornebenen aufgespannt wird, geteilt wird.¹⁶⁶ Diese Analyse ist mit Hilfe eines VESTA-Modells (Visualization for Electronic and Structural Analysis) in Abbildung 4-30 visualisiert. Ein zusätzliches Video der Darstellung des Moiré-Musters bei der Überlagerung der Grenzflächen beider Körner an der Korngrenze ist mit Hilfe von Referenz¹⁶⁷ einzusehen und hilft bei der Bestimmung der aufgespannten Ebene aus periodisch Überlagerten Gitterpositionen.

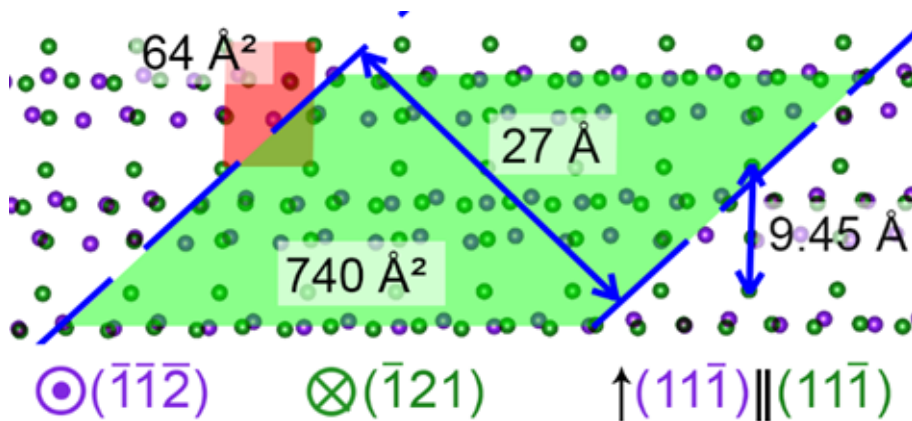


Abbildung 4-30: VESTA-Modell der in Abbildung 4-28 dargestellten Korngrenze in monoklinem Hafniumoxid. Der Betrachtungswinkel ist hierbei die Normale zu der Korngrenzengrenzfläche. Die Abstände der Moiré-Ränder sind dabei durch die gestrichelte blaue Linie markiert. Hierbei ergibt sich ein periodischer Abstand von 27 Å. Dieser Abstand dient zur Bestimmung der CSL-Einheitszelle, welche in grün unterlegt ist. Die kleinste mögliche Einheitszelle der Grenzfläche ist in rot markiert. Der periodische Gitterabstand in Wachstumsrichtung der Hafniumoxidschicht kann ebenfalls anhand des Modells bestimmt werden und beträgt 9,45 Å. Übernommen von Referenz¹⁶¹.

Die Charakterisierung der in Abbildung 4-28 abgebildeten Korngrenze ergibt einen Wert für Σ von 11 ($740 \text{ \AA}^2 / 64 \text{ \AA}^2$). Dies suggeriert eine niedrigenergetische Korngrenze und ist eine der wenigen, wenn nicht die Einzige experimentelle Bestimmung einer Korngrenze in monoklinem Hafniumoxid. So belaufen sich beispielsweise die meisten Darstellungen von Korngrenzen in Hafniumoxid auf vereinfachte Modelle und sind meistens auf *ab-initio* Simulationen begrenzt.^{146,148} Daher gibt diese Studie ebenfalls eine neue Einsicht in die lokale Struktur von Korngrenzen in Hafniumoxid und eine Darstellung der lokalen Defektdichte. Dies dient als Grundlage für weitere DFT-Simulationen, womit zusätzlich Bildungsenthalpien für Defekte in der Korngrenze und Diffusionsbarrieren entlang der Korngrenze simuliert werden können. Dies ist speziell interessant für den Vergleich mit Bulk-Werten und der Identifikation bevorzugter Ladungs- und Ionentransportpfade.

Durch die speziellen Wachstumsbedingungen des hier präsentierten Schichtsystems kann davon ausgegangen werden, dass alle sich ausbildenden Korngrenzen eine hohe Ähnlichkeit mit der charakterisierten Korngrenze aufweisen. Es sind hauptsächlich Korngrenzen aus drei unterschiedlichen in der Ebene um 120° rotierten Hafniumoxidkörnern möglich. Dadurch ergibt sich eine limitierte Anzahl an möglichen Korngrenzen die prinzipiell nur einen Freiheitsgrad in dem sich bildenden Winkel der Korngrenze besitzen. Zur Minimierung der Bildungsenthalpie der Korngrenzen ist ebenfalls eine Minimierung dieses Winkels naheliegend, da so die Fläche der Korngrenze verkleinert wird, was ebenfalls die repräsentativen Werte der charakterisierten Korngrenze unterstreicht.

4.4.4 Elektrische Charakterisierung des Schaltverhaltens

Bei der Untersuchung von Dielektrika für Feldeffekttransistoren wurden Korngrenzen als präferierte Stromleitungspfade mit erhöhter Mobilität von Sauerstoffleerstellen sowie reduzierten Diffusionsbarrieren für geladene Spezies gewählt.^{139,144–146,148,168} Hier wird demonstriert, wie dieser ursprüngliche Nachteil für Gate-Dielektrika als Vorteil in resistiven Speicherzellen genutzt werden kann:

- Verringerte Formierspannung und -verteilung
- Verbesserte Kontrolle über den Soft-Breakdown
- Lokalisierung des leitfähigen Filaments in der Korngrenzenumgebung

Der positive Einfluss der designten Korngrenzen wird beim Vergleich der Höhe und der empirischen Verteilung der Formierspannungen verschieden gewachsener Hafniumoxidschichten offensichtlich (siehe Abbildung 4-31). Dies könnte als Grundlage zur Verringerung der sogenannten „device-to-device“ Variation, welche eine der größten

bleibenden Herausforderung der RRAM-Applikation ist, genutzt werden. Bei den unterschiedlichen Proben wurde lediglich bei dem Wachstum der Oxidschicht die Substrattemperatur auf 320°C für die polykristalline und auf Raumtemperatur für die amorphe Schicht reduziert. Die restlichen Wachstumsparameter für alle Hafniumoxidschichten waren identisch.

Wie in Abbildung 4-31 ersichtlich führen die amorphen Schichten zu den höchsten Formierspannungen von etwa -6 V, gefolgt von den polykristallinen Proben von etwa -5 V. Die Hafniumoxidschichten mit manipulierten Korngrenzen zeigen hingegen eine Formierspannung von lediglich -2 V. Da diese im Bereich der Operationsspannungen für den Set- und Reset-Prozess der Speicherzellen liegen (siehe Abbildung 4-32 (c)), können die Speicher demnach auch als formierfrei bezeichnet werden. Zudem zeigen die Speicher mit manipulierten Korngrenzen eine deutlich engere Verteilung, verglichen mit den Referenzproben unterschiedlicher Kristallinität. Die Zellen mit designten Korngrenzen zeigen eine durchschnittliche Formierspannung von -1,94 V, mit einer Standardabweichung von nur 0,21 V. Dies ist bemerkenswert, da normalerweise hochkristalline oder einkristalline Systeme mit einer hohen Durchbruchspannung verbunden werden. Eine derart drastische Reduktion der Formierspannung konnte bisher nur über die Manipulation des Sauerstoffgehalts der Dielektrika oder eine extreme Reduktion der Schichtdicke erreicht werden.^{113,115}

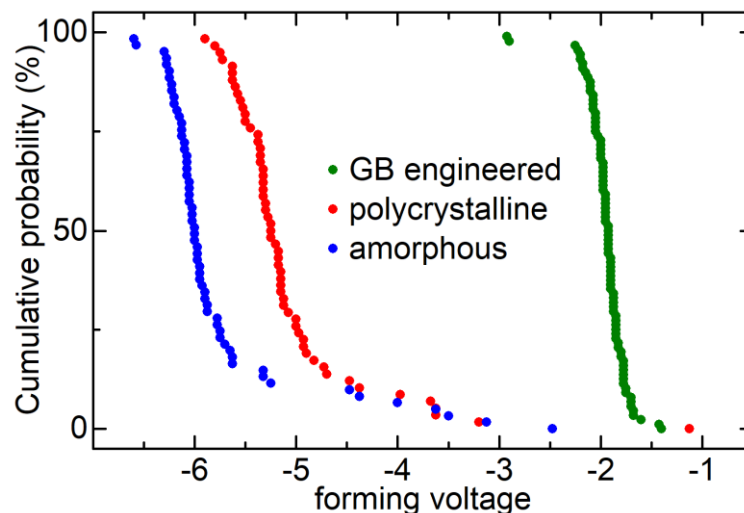


Abbildung 4-31: Empirische kumulative Verteilungsfunktionen der gemessenen Formierspannungen. Es werden Speicherzellen mit den präsentierten manipulierten Korngrenzen (grün – 88 Speicherzellen) mit Speicherzellen basierend auf amorphen (blau – 61 Speicherzellen) und polykristallinen Hafniumoxidschichten niedriger Textur (rot – 58 Speicherzellen) verglichen. Bei der Abscheidung der

Hafniumoxidschichten wurde jeweils nur die Substrattemperatur während der Deposition variiert. Amorphe Schichten wurden bei Raumtemperatur, polykristalline bei 320°C und Hafniumoxidschichten mit designten Korngrenzen bei 525°C gewachsen. Die Speicher mit manipulierten Korngrenzen sind quasi formierfrei (~2 V) und zeigen eine enge Verteilung der gemessenen Spannungen. Die amorphen Schichten zeigen die höchsten Formierspannungen, gefolgt von den polykristallinen Schichten. Hier ist zu erwähnen, dass bereits die polykristallinen Schichten aufgrund des Wachstums mittels Molekularstrahlepitaxie einen gewissen Grad an Texturierung aufweisen. Die Verteilung der Formierspannungen für das amorphe und polykristalline System ist bedeutend breiter als für das präsentierte System mit designten Korngrenzen. Übernommen von Referenz¹⁶¹ und bearbeitet.

Dies weist darauf hin, dass mit Hilfe der Manipulation von Korngrenzen selbst in hochkristallinen Systemen ein Formierschritt umgangen oder zumindest stark reduziert werden kann. Dies konnte durch die Herstellung definierter durchgehender Korngrenzen, welche beide Elektroden miteinander verbinden, erreicht werden. Es ist bekannt, dass Korngrenzen als Senken für Defekte, wie z. B. Sauerstoffleerstellen, wirken und dadurch von einer erhöhten lokalen Leitfähigkeit begleitet werden. Dies ergibt bevorzugte Stellen für die Filamentbildung^{139,145} in der Korngrenzenregion, was zu der beobachteten reproduzierbaren niedrigen Formierspannung führt. Wie in der in Abbildung 4-28 (b) dargestellten STEM-Aufnahme der Korngrenzenumgebung ist eine hohe Defektdichte im Hafniumkation-Untergitter erkennbar. Unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität geht dies wahrscheinlich mit einer erhöhten lokalen Defektdichte im Sauerstoffanion-Untergitter einher, wie beispielsweise Sauerstoffvakanz. Zusätzlich wurden Versetzungen und Korngrenzen mit einem lokalen Sauerstoffmangel oder einem beschleunigten Diffusionsvermögen in Hafniumoxid und anderen Oxidmaterialien korreliert.^{169–174}

Ein exemplarischer Formierschritt ist in Abbildung 4-32 (a) dargestellt.

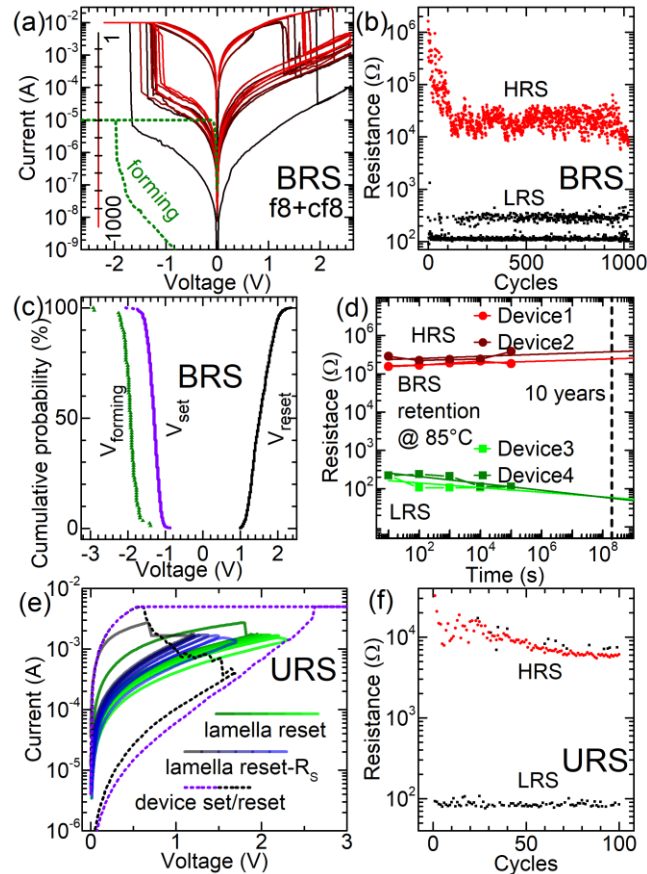


Abbildung 4-32: Elektrische Charakterisierung der TiN|HfO₂|Pt-Speicherzellen. (a) Bipolares resistives Schaltverhalten jedes 100sten Zyklus für insgesamt 1000 Zyklen – der initiale Formierschritt ist in grün dargestellt. (b) Widerstandslevel der HRS und LRS für die 1000 BRS-Zyklen. (c) empirische kumulative Verteilungsfunktion der Set- (lila) und Reset-Spannungen (schwarz) der 1000 BRS-Zyklen sowie der Formierspannung (oliv) aller 88 getesteten Speicherzellen. (d) Test der Erhaltung der gespeicherten Informationen bei erhöhten Temperaturen von 85°C für unterschiedliche Zeitskalen. (e) Unipolares Set- (lila) und Reset-Verhalten (schwarz) der planaren Speicherzellen im Vergleich zu dem Verhalten der kontaktierten und präparierten TEM-Lamelle mit Serienwiderstand durch die Kontaktierung on-chip (grün) und nach Abzug des bestimmten Reihenwiderstands in Höhe von ~420 Ω (blau). (f) Widerstandslevel der HRS und LRS für 100 URS-Zyklen der planaren Speicherzellen. Übernommen von Referenz¹⁶¹.

Die Formierung findet bei einer Spannung von -1,975 V statt, obwohl der Speicher im pristinen Zustand einen hohen Widerstand von 11,5 GΩ aufweist. Betrachtet man den Unterschied der

Stromlevel vor und nach der Formierung, steigt das Stromlevel sowohl im HRS als auch im LRS, was zumindest im Strombereich auf einen schwachen Formierprozess schließen lässt.

Abbildung 4-32 (a) zeigt ebenfalls das stabile bipolare Schaltverhalten über 1000 DC-Zyklen mit hohem On/Off-Verhältnis von über 50. Dabei ist exemplarisch jeder hundertste Zyklus dargestellt, was durch einen Übergang der Farbkodierung von dunkel- zu hellrot mit zunehmender Zyklenzahl dargestellt ist. Das bipolare Schaltverhalten zeichnet sich durch abrupte Set- und Reset-Übergänge aus und kann als digitales Schaltverhalten beschrieben werden.

Die Verteilung der Widerstandslevel für den HRS und LRS für die 1000 BRS-Zyklen ist in Abbildung 4-32 (b) dargestellt. Dabei wird deutlich wie in den ersten 50 Zyklen das Stromlevel des HRS stetig zunimmt. So sinkt der HRS von einem Widerstand im M Ω -Bereich bis zu 20k Ω in dem sich der HRS für die restlichen getesteten Zyklen stabilisiert. Der genaue Ursprung dieses Training-Effektes ist noch unklar, dürfte jedoch mit einer zunehmenden Defektdichte in der Korngrenzenregion korrelieren. Der LRS zeigt hingegen eine Aufspaltung in zwei gut unterscheidbare Widerstandsniveaus. Dies ist ein zuvor berichtetes Kennzeichen der Überlagerung zweier gegensätzlich polarisierter bipolarer Schaltmodi (f8 und cf8), welche der Interaktion mit den unterschiedlichen Elektroden im Schaltprozess zugeordnet werden können.^{85,87} In diesem Fall führt die niedrige Formierspannung, durch die manipulierten Korngrenzen in Kombination mit dem vordefinierten Pfad entlang der Korngrenzen bei der Filamentformierung, zu gleichmäßigen Filamenten, wodurch beide Elektrodengrenzflächen weiterhin aktiv im Schaltprozess teilnehmen. Dies führt letztendlich zu der beobachteten Überlagerung der f8- und cf8-bipolaren Schaltmodi. Diese Ähnlichkeit mit dem Schaltverhalten zuvor berichteter Speicherzellen (siehe Kapitel 4.1.2) mit TiN und Pt-Elektroden legt auch in Hafniumoxidschichten mit manipulierten Korngrenzen ein Schaltverhalten nahe, welches auf der Formierung und Auflösung von leitfähigen Filamenten basierend auf Sauerstoffleerstellen zurückzuführen ist.^{85,87}

Dies wird ebenfalls von der Analyse des Leitungsmechanismus der Speicherzellen unterstützt, welcher als Space Charge Limited Current im Operationsregime identifiziert werden konnte und bereits für mehrere Filament-basierte resistive Speicherzellen als dominanter Ladungstransportmechanismus beschrieben wurde.¹⁷⁵ Eine Veranschaulichung des Leitungsmechanismus im Set- und Reset-Prozess ist in Abbildung 4-33 dargestellt.

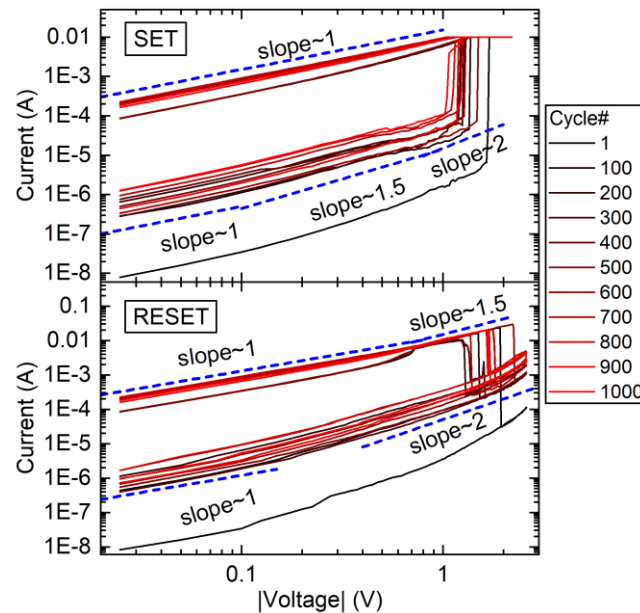


Abbildung 4-33: Analyse des Leitungsmechanismus Korngrenzen-manipulierter Speicherzellen im (oben) Set- und (unten) Reset-Prozess. Dabei wird mit Hilfe der blauen gestrichelten Linien die unterschiedlichen Steigungen, welche die I - V -Kennlinien im Schaltprozess durchlaufen, verdeutlicht. Die lineare Abhängigkeit des Stroms von der Spannung im niedrigen Spannungsbereich ($I \sim V$) in Kombination mit der exponentiellen Abhängigkeit im höheren Spannungsbereich ($I \sim V^x$, mit $1,5 < x < 2$) deutet dabei auf raumladungsbegrenzten Stromtransport (Space Charge Limited Current) hin.¹⁷⁵ Übernommen von Referenz¹⁶¹.

Abbildung 4-32 (c) zeigt die empirische kumulative Verteilung der Formier-, Set- und Reset-Spannungen der ersten 1000 BRS-Zyklen an. Dabei zeigt sich neben der bereits erwähnten engen Verteilung der Formierspannungen ebenfalls eine enge Verteilung der Set- und Reset-Spannungen. So beträgt der Durchschnitt der Set- bzw. Reset-Spannung -1,31 V bzw. 1,54 V, bei einem Maximum von -2,05 V bzw. 2,35 V und einer Standardabweichung von lediglich 0,15 V bzw. 0,27 V. Dies weist auf einen positiven Effekt der manipulierten Korngrenzen und dem damit vordefinierten Strompfad auf die sogenannte „cycle-to-cycle“ Variation hin,¹⁷⁶ speziell auch im Vergleich zu ähnlichen Speichern aus der Literatur.^{177–181}

Zudem zeigen die Speicherzellen eine vielversprechende Erhaltung der Informationen auch bei erhöhten Temperaturen von 85°C, wie in Abbildung 4-32 (d) ersichtlich. Die 10-Jahres-Extrapolation weist dabei auf einen Erhalt der geschriebenen Informationen sowohl im HRS als auch im LRS hin.

Des Weiteren wurde das Schaltverhalten im unipolaren Modus untersucht. In Abbildung 4-32 (e) ist das exemplarische Schaltverhalten eines planaren Devices mit manipulierten Korngrenzen, mit dem Schaltverhalten einer auf einem TEM-Chip präparierten TEM-Lamelle dargestellt. Das Set- und Reset-Verhalten der planaren Speicherzelle ist dabei in lila bzw. schwarz dargestellt. Die Verteilung der Widerstandsniveaus im HRS und LRS der planaren Speicherzelle ist für 100 Zyklen in Abbildung 4-32 (f) dargestellt. Trotz teilweise überlagerten TRS ist das unipolare Schaltverhalten stabil und zeigt ein hohes On/Off-Verhältnis.

Die Präparation der TEM-Lamelle wurde nach dem Vorbild von Referenz ⁸³ durchgeführt. Dabei wird eine Lamelle aus dem Substrat mittels einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB) herausgeschnitten und auf einen elektronentransparenten DENSSolution-Halter transferiert und kontaktiert. Durch dieses Verfahren ergibt sich ein zusätzlicher Serienwiderstand, welcher im Schaltverhalten der TEM-Lamelle zu berücksichtigen ist.

Das Schaltverhalten der kontaktierten TEM-Lamelle ist in Abbildung 4-32 (e) in grün dargestellt. Es ist ein schrittweise durchgeführter Reset-Prozess mit zunehmender angelegter Reset-Spannung dargestellt, wobei nach jedem Schritt das Widerstandslevel der Lamelle leicht erhöht wird. Es ist gut zu erkennen, dass einige Stromlevel, welche in diesem schrittweisen Reset-Prozess durchlaufen werden mit Stromplateaus der planaren Referenzzelle koinzidieren. Trotz dieser guten Übereinstimmung sind die Reset-Kurven der TEM-Lamelle zu höheren Spannungswerten um etwa 1 V verschoben. Dies kann durch den bereits erwähnten zusätzlichen Reihenwiderstand, welcher durch die Kontaktierung der Lamelle und der Leiterbahnen auf dem DENSSolution-Halter erklärt werden kann.

Dieser Reihenwiderstand (R_s) kann berechnet werden indem die Annahme getroffen wird, dass der gleiche Strom durch die Lamelle sowie durch die Kontakte fließt und die tatsächliche Reset-Spannung der TEM-Lamelle vergleichbar mit der der Referenzzelle ist. So kann dieser Reihenwiderstand auf ca. 420 Ω abgeschätzt werden. Mit Hilfe dieses Widerstands kann anschließend der tatsächliche Spannungsabfall über der Lamelle im Schaltprozess berechnet werden, was durch die blauen Strom-Spannungs-Kurven in Abbildung 4-32 (e) dargestellt ist. Dadurch wird die Ähnlichkeit und Übereinstimmung der Schaltverhalten der beiden unterschiedlichen Strukturen weiter verdeutlicht. Damit wurde ein weiterer wichtiger Schritt in Richtung *operando* TEM-Untersuchung des Schaltverhaltens verwirklicht. Dies ist von hoher Wichtigkeit zur finalen Klärung der atomistischen Grundlagen im Schaltprozess und zur Klärung noch offener Fragestellungen wie beispielsweise der genauen Lokalisierung des Reset- und Set-Prozesses.^{140,182–184}

4.4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde eine neuartige, bisher unbekannte Methode zur Manipulation der elektrischen Eigenschaften von resistiven Speicherzellen demonstriert. Durch Optimierung der Wachstumsparameter und Wahl eines geeigneten Substrats konnte eine epitaktische Relation einer resistiven schaltbaren Hafniumoxidschicht zu einem industriellen relevanten Elektrodenmaterial erzeugt werden. Dadurch kann ein hochtexturiertes Wachstum der Hafniumoxidschicht mit nur einer dominanten Wachstumsorientierung out-of-plane und drei dominanten Orientierungen in-plane induziert werden. Dies führt, wie gezeigt, zu einer begrenzten Anzahl sich ausbildender Korngrenzen, welche sich durch eine niedrige Bildungsenergie und eine hohe Symmetrie auszeichnen.

Eine geeignete Superzelle für DFT-Simulationen konnte identifiziert werden, welche eine hohe Stabilität und niedrige Bildungsenergie der Korngrenze bestätigt. Diese kann in Zukunft als Grundlage zur Berechnung von Bildungsenthalpien für Defekte und Ladungstransport in der Korngrenzenumgebung, speziell im Vergleich zum Bulk, verwendet werden, um weitere Details über den Einfluss von Korngrenzen auf das Schaltverhalten resistiver Speicher zu erhalten.

Bei der Korrelation der Ergebnisse der strukturellen mit der elektrischen Analyse, ergibt sich ein positiver Einfluss der dargestellten Korngrenzen auf das Formier- und Zyklieverhalten und somit potenziell für die device-to-device sowie cycle-to-cycle Variation resistiver Speicherzellen.

Zudem ist das vorgestellte System ein ideales Modell-System zur Erforschung mittels *operando* TEM-Methoden, welche zur weiteren Evaluierung der Rolle der Korngrenzen im Schaltverhalten genutzt werden können. Des Weiteren ergibt sich die zu lösende Frage, ob andere Kristallorientierungen zur Ausbildung anderer Korngrenzen mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der Zellen führen. Hierzu wurden bereits erste Experimente initiiert, welche das Schaltverhalten mit Hafniumoxidschichten mit präferierter (020) Orientierung untersuchen.

Des Weiteren konnten erste TiN-Schichten mit epitaktischer Relation zu (111)-Si-Substraten gewachsen werden, was die Anwendung dieser Methode auch für industrielle Anwendungen interessant machen könnte.

Es ist besonders zu betonen, dass die Manipulation von Korngrenzen ein neues eigenständiges Werkzeug zur Einstellung und Optimierung von resistiven Speicherzellen ist, welches zudem mit anderen Ansätzen wie beispielsweise der Manipulation des Sauerstoffgehalts, Doping oder auch Mehrschichtsystemansätzen kombinierbar ist.

Dies ist insbesondere interessant, da Korngrenzen als Senken für Defekte wie Sauerstoffvakanzanzen oder auch Fremdatome gelten und somit eine Synergie dieser Ansätze neue Möglichkeiten der gezielten und gerichteten Einstellung der Materialeigenschaften eröffnet. Speziell durch durchgängige Korngrenzen von Elektrode zu Elektrode, könnte so auf stark lokalisierte und gerichtete Art und Weise eine Dotier- oder Sauerstoffleerstellenkonzentration in den Dielektrika-Schichten eingestellt werden. Dies ermöglicht eine Manipulation der Eigenschaften der Schichten auf einer Größenskala, welche auch für das leitfähige Filament erwartet wird.

4.5 Schwerionenbestrahlung

In Kapitel 4.5.1 zunächst eine Motivation für die Schwerionenbestrahlung und eine einleitende Exkursion über ionisierende Strahlung, ihre Herkunft und ihre Wechselwirkung mit Materie gegeben.

Da die experimentelle Vorgehensweise innerhalb des Experiments größtenteils von den anderen Experimenten in dieser Arbeit abweicht, wird in Kapitel 4.5.2 nochmals eine kurze Übersicht über die Durchführung der Experimente gegeben bevor in Kapitel 4.5.3 die Simulationsergebnisse und in Kapitel 4.5.4 die strukturellen und elektronischen Ergebnisse der Studie präsentiert, analysiert und diskutiert werden.

4.5.1 Motivation und Einleitung

Es gibt unterschiedliche Arten von ionisierender Strahlung die allgegenwärtig in unserer täglichen Umgebung auftreten. Zu diesen zählen unter anderem Alpha-, Beta-, Gamma-Strahlung, Röntgenstrahlung, hochenergetische Protonen als auch die sogenannten Schwerionen. Für die unterschiedlichen Arten von ionisierender Strahlung gibt es verschiedene Quellen, dabei kann zwischen künstlichen und natürlichen Strahlungsquellen unterschieden werden.

Zu den künstlichen Strahlungsquellen zählen zum Beispiel der Betrieb von Kernkraftwerken, Reaktorunfälle, Kernwaffenversuche, als auch der Flugverkehr sowie Strahleneinsätze in der Medizin und Wissenschaft.

Bei den natürlichen Strahlungsquellen kann zwischen kosmischer Strahlung, kosmogenen Radionukliden und terrestrischer Strahlung unterschieden werden, wobei die Bildung Zweiterer durch die kosmische Strahlung bedingt ist.

Terrestrische Strahlung entsteht durch die Umwandlung natürlicher Radionuklide in inaktive Nuklide in der Erdmaterie, daher sind beispielsweise erhöhte Strahlungswerte in Tälern zu verzeichnen.

Kosmische Strahlung beinhaltet hochenergetische Teilchen- und Photonenstrahlung, welche in verschiedenen Quellen im Weltall entstehen. Diese Quellen sind beispielsweise unsere Sonne, andere Sterne, Galaxien, schwarze Löcher, Pulsare oder auch Supernovae. Je nach Quelle kann diese hochenergetische Strahlung demnach in Solarstrahlung, galaktische oder extragalaktische Strahlung unterteilt werden. Die galaktische Strahlung (GCR) setzt sich beispielsweise zu etwa 87 % aus Protonen, 12 % aus Alpha-Teilchen und etwa 1 % aus

Schwerionen zusammen und ist typischerweise durch Energien über 1 GeV charakterisiert. Dabei werden Energien bis zu 10^{18} eV (1 EeV - Exaelektronenvolt) galaktischen Ursprungs angenommen, während höhere Energien extragalaktischen Quellen zugeordnet werden. Diese hochenergetischen Teilchenstrahlungen sind allerdings durch eine geringe Teilchenflussdichte gekennzeichnet.

Alle Arten von ionisierender Strahlung sind eine Bedrohung für ladungsbasierte Speichertechnologien (beispielsweise Flash und andere transistorbasierte Speichertechnologien). Verschiedene, teilweise kaskadenartige Interaktionen mit der Materie der Speicher erzeugt mitunter eine Vielzahl an Ionisationen und somit lokal in den Speichern Elektronen, die geschriebene Information der Speicherträger verändern und manipulieren. Dieser Effekt wird dramatischer je weiter die Speicher in ihren Dimensionen runterskaliert werden. Der Grund hierfür ist die Reduktion der Fläche des Gates der Transistoren, was ebenfalls direkt mit der Anzahl der lokalisierten Elektronen, die für die gespeicherte Information nötig sind, skaliert. Dies entspricht bei einer Technologie Knoten von unter 16 nm beispielsweise lediglich einer lokalisierten Anzahl an Elektronen von etwa 100. Somit reicht bereits eine geringe Anzahl durch Wechselwirkung von ionisierender Strahlung erzeugter Elektronen zu einer Manipulation der gespeicherten Information.

Die Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit ladungsbasierten Speichertechnologien kann zu verschiedenen Effekten bzw. Fehlern bei den Speichern führen. Bei den nicht destruktiven induzierten Fehlern kann u.a. zwischen „Single Event Upsets“ (SEU), „Single Event Latch-Ups“ (SEL) und „Single Event Functional Interruptions“ (SEFI) differenziert werden.¹⁸⁵ Ein SEU beschreibt hierbei beispielsweise eine Änderung der gespeicherten Information durch eine Wechselwirkung mit einem einzelnen hochenergetischen Teilchen. Dies geschieht z.B. bei einer lokalen Ladungserzeugung im Gate durch Wechselwirkung mit eintreffender ionisierender Strahlung und dadurch zu einer Verschiebung der Transistorkennlinie verbunden mit einer Änderung der gespeicherten Information. So zeigt die Flash-Technologie eine besondere Anfälligkeit gegenüber ionisierender Strahlung, welche bereits unter mehreren zehnfachen krad liegen kann.²²

Neben den reversiblen und nicht destruktiven Interaktionen mit ionisierender Strahlung, kann es ebenfalls zu der Zerstörung der Speicher kommen. So kann z.B. die Kombination eines eintreffenden hochenergetischen Teilchens mit dem Anlegen eines elektrischen Feldes an einer kondensatorähnlichen Struktur zu einem sogenannten „Single-Event Gate Rupture“ (SEGR), sprich dem Durchbruch des Dielektrikums führen. Dies kann zu einem irreversiblen Zustand führen und zu der Zerstörung des Speicherelements.



Dadurch, dass die Anfälligkeit gegenüber ionisierender Strahlung, wie bereits erwähnt, mit zunehmender Skalierung der Flash-Technologie weiter zunimmt, ergibt sich ein Mangel an strahlungsresistenten Speichern mit hoher Speicherkapazität. Speziell in den letzten Jahren steigt der Bedarf nach diesen Speichertypen exponentiell. Dies ergibt sich aus dem gesteigerten Interesse an der Raumfahrt und insbesondere der exponentiell wachsenden Anzahl an Satelliten die zur Ausführung unterschiedlichster Tätigkeit in das Weltall geschossen werden. Hier besteht speziell ein Trend zur Abkehr von großen Langzeitmissionen mit tonnenschweren Satelliten zu einer Vielzahl an Kleinsatelliten. Kleinsatelliten beschreiben im allgemeinen Satelliten mit einer Masse kleiner als 500 kg und können weiter klassifiziert werden zu Minisatelliten (100 bis 500 kg), Mikrosatelliten (10 bis 100 kg), Nanosatelliten (1-10 kg), Picosatelliten (0,1 bis 1 kg) und Femtosatelliten (weniger als 0,1 kg). Allein diese Kategorisierung zeigt, dass in Zukunft ein allgemeiner Trend weg von einzelnen Langzeitmissionen hin zu vielen kleinen Kurzzeitmissionen angestrebt wird.

Das vermutlich bekannteste Beispiel hierfür ist das Vorhaben des Visionärs Elon Musk namens Starlink, welches globales Internet durch ein weltumspannendes Netzwerk aus knapp 12000 Satelliten bereitstellen soll.¹⁸⁶ Hieraus ergibt sich ein interessanter Markt für nichtflüchtige Speicher mit einer Resistenz gegenüber ionisierender Strahlung und ein potenzieller Antrieb für die Weiterentwicklung neuer nichtflüchtiger Speichertechnologien.

Durch die Art der Informationsspeicherung in Filament-basierten, resistiven Speichern ergeben sich hierbei in dieser Anwendungsumgebung besondere Vorteile. Da in diesen Speichern die Information in Form eines leitfähigen Filaments gespeichert wird und somit die gespeicherte Information nicht ladungsbasiert ist, zeigt sich eine erhöhte Resistenz gegenüber ionisierender Strahlung. Diese vielversprechende Resistenz konnte bereits für Bestrahlung mit hochenergetischen Protonen¹⁸⁷⁻¹⁸⁹, Gamma-Strahlung¹⁹⁰ und Röntgenstrahlung¹⁸⁷ angedeutet werden. Allerdings existiert nur wenig Literatur über den Effekt von Schwerionenstrahlung auf das Verhalten von resistiven Speichern. Dabei ist die Wechselwirkung von Schwerionenstrahlung mit Materie bedeutend gravierender als die anderer ionisierender Strahlungen, denn Schwerionen zeichnen sich durch extrem hohe Energien, hohe Eindringtiefen bei gleichzeitig hoher Anzahl an Ionisationen entlang ihres Eindringpfades aus. Während beispielsweise Protonen aus Sonneneruptionen „nur“ Energien von mehreren 10 bis 100 MeV erreichen, können Schwerionen (beispielsweise komplett ionisierte Eisen-Ionen) mehrere TeV (Teraelektronenvolt) bis hin zu EeV erreichen.

Durch diese hohe Energie und einhergehende hohe Geschwindigkeit, begrenzt sich ihre Wechselwirkung mit Materie hauptsächlich auf elektronische Wechselwirkungen, wie beispielsweise Coulomb-Wechselwirkungen. Sogenannte Kern-Kern-Wechselwirkung

hingegen sind bei diesen hohen Energien vergleichsweise gering ($\ll 1\%$). Dadurch ergibt sich die Problematik, dass im Endeffekt keine effektive Abschirmung - speziell in Luft- und Raumfahrt - von Elektronik oder auch Menschen vor dieser Art von hochenergetischer Strahlung möglich ist.

Die Untersuchung von Schwerionen auf das Verhalten von resistiven Speichern ist von besonderem Interesse aufgrund ihrer Art von Wechselwirkung mit Materie. Während andere ionisierende Strahlungen entweder nur eine vergleichsweise geringe Eindringtiefe oder eine niedrige Ionisationsrate mit Materie aufweisen, zeichnet sich die Schwerionenstrahlung durch eine tiefe Eindringtiefe in Kombination mit einer starken Ionisation der durchstrahlten Materie aus. Speziell beim Betrachten des Schaltmechanismus in Filament-basierten Speichern, scheint diese Wechselwirkung kritisch für die gespeicherten Informationen besonders in Hinsicht auf die dünne Schichtdicke des funktionalen Dielektrikums (typischerweise < 20 nm). Bisher wurden nur wenige und mit vergleichsweise niedrigen Energien oder Fluenzen durchgeführte Experimente in der Literatur beschrieben. Daher ist die im Folgenden durchgeführte Studie wichtig für das Verständnis des Einflusses von Schwerionen auf die Eigenschaften von RRAM.

4.5.2 Experimentelle Durchführung

In dieser Studie werden Hafniumoxid-basierte resistive Speicher mit der Schichtreihenfolge TiN/HfO_{2-x}/Pt untersucht. Das verwendete Substrat ist (001) orientiertes Aluminiumoxid. Insgesamt wurden vier Proben im gleichen Abscheidungsprozess mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Alle Proben wurden mittels Lithographie und einem standardisiertem Lift-Off-Prozess hergestellt. So ergeben sich pro Probe 196 Teststrukturen mit einer jeweiligen Strukturgröße von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. Die Platin Top Elektrode (TE) wurde mittels Sputtervorgang und mit einer Schichtdicke von 100 nm auf das Hafniumoxid abgeschieden. Zur besseren Kontaktierung wurden anschließend weitere 300 nm Gold mittels Sputtern aufgebracht. Diese Goldschicht dient ebenfalls zum Schutz der Teststrukturen bei der direkten elektrischen Kontaktierung mit einer Metallspitze.

Da Schwerionen mit vergleichbaren Energien wie sie im Weltall vorkommen nicht experimentell zugänglich sind, wurden in dieser Studie Ionen höherer Masse bzw. Anzahl an Nuklei, nämlich Gold-Ionen, mit einer Energie von 5,6 MeV/u verwendet. Daraus ergibt sich eine Energie der Ionen von jeweils etwa 1,1 GeV. Die Bestrahlung wurde an der sogenannten „X0-Beamline“ am UNILAC Linearbeschleuniger des Helmholtzzentrum der Gesellschaft für Schwerionenforschung durchgeführt. Die Bestrahlung der Proben mit Schwerionen wurde

vertikal zur Probenoberfläche durchgeführt, da eine Bestrahlung in diesem Winkel als am kritischsten für die Teststrukturen anzusehen ist. Während der Bestrahlung waren weder die TiN- BE noch die Pt-TE elektrisch kontaktiert und somit „Floating“. Die Flux an Schwerionen wurde auf 10^8 Ionen/cm/s begrenzt, um einen thermischen Effekt auf die experimentellen Ergebnisse ausschließen zu können. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Fluenzen (10^{10} bis hin zu 10^{12} Ionen/cm²) bestrahlt und der Einfluss auf strukturelle und elektrische Eigenschaften der Proben untersucht.

4.5.3 Simulation mittels SRIM/TRIM

Das Simulationsprogramm namens SRIM¹⁹¹ steht für „Stopping and Range of Ions in Matter“. Das Softwarepaket kann genutzt werden um die Interaktion zwischen Ionen und Materie zu simulieren.

TRIM steht für „Transport of Ions in Matter“ und kann genutzt werden um die Interaktion mit Materie für Verbundmaterialien und Multi-Schichtsysteme zu simulieren. Es kann eine dreidimensionale Verteilung der Ionen und ihrer Wechselwirkungen mit der Materie ausgeben.

Mit beiden Programmen können verschiedene Charakteristika, die in Zusammenhang mit dem Transport von Ionen durch Materie stehen, extrahiert werden. Zu diesen gehören beispielsweise

- der Energieverlust der Ionen in Materie
- einhergehend die Abgabe von Energie der Ionen an die Materie
- die Eindringtiefe der Ionen in die Materie
- Atomverschiebung
- Coulomb-Interaktionen
- Elektronen und Plasmonenanregungen
- verschiedene Arten von Defektbildungen

Der Code wurde benutzt um den Energieverlust in der funktionalen Hafniumoxidschicht zu berechnen. Dazu wurde zunächst der Energieverlust der Ionen bei dem Durchdringen der in Summe 400 nm dicken TE (100 nm Pt + 300 nm Au) berücksichtigt.

Bei Annahme einer Dichte von $9,68 \text{ g/cm}^3$ für Hafniumoxid¹⁶² ergibt sich so ein Energieverlust der Ionen in Hafniumoxid von $50,3 \text{ keV/nm}$. Dieser Wert kann in die Kenngröße namens „Linearer Energietransfer“ (LET) umgewandelt werden und entspricht $55,02 \text{ MeVcm}^2/\text{mg}$. Dies ist ein Maß aus der Dosimetrie für die Wirkung von Strahlung. Diese Werte können später

genutzt werden um in Kombination mit der verwendeten Fluenz die totale Ionisationsdosis (TID) abzuschätzen.

4.5.4 Ergebnisse, Analyse und Diskussion

Für Energieverluste über einem Wert von 18,3 keV/nm von hochenergetischer Teilchenstrahlung wurde für Hafniumoxid ein Phasenübergang von der monoklinen in die defektreiche tetragonal Phase berichtet. Hierbei handelt es sich allerdings um eine Umwandlung, die nicht von einzelnen Schwerionen induziert werden kann, sondern vielmehr um einen Vorgang der die Interaktion mit mehreren Schwerionen benötigt. Im angenommenen Mechanismus führt die initiale Wechselwirkung mit einem Schwerion zunächst zur Bildung von Defekten, bevor die Interaktion mit weiteren Schwerionen in einer Umwandlung der Phase mündet.^{192–194} Diese Phasenumwandlung wurde für Hafniumoxid in Pulverform untersucht und tritt auf makroskopischer Ebene ab Fluenzen größer als 10^{12} Ionen/cm² auf. Dieser Fluenzbereich in Kombination mit einem angenommenen Interaktionsradius der Schwerionen von 5 nm beschreibt den Bereich, bei dem es vermehrt zu Spurüberlappungen der Schwerionen kommen kann.

Für Dünnschichtsysteme und resistive Speicher basierend auf Hafniumoxid ergibt sich nun die Fragestellung, ob hochenergetische Teilchenstrahlung und die berichtete Defektbildung und mögliche einhergehende Phasenumwandlung einen Effekt auf die Eigenschaften der resistiven Speicher haben kann – speziell auch bei kleineren Fluenzen.

In dieser Studie wurde daher der Einfluss von Schwerionen hoher Energien auf verschiedene Charakteristika von resistiven Speichern untersucht. So wurde der Einfluss auf den Widerstand der unformierten Testvehikel (pristiner Widerstand), die Formier-, Set- und Reset-Spannung als auch auf die Erhaltung der gespeicherten Informationen bei hohen Fluenzen untersucht.

Zur Übersicht ist eine schematische Schichtreihenfolge der untersuchten Testvehikel in Abbildung 4-34 im linken Unterbild abgebildet. Bei den elektrischen Messungen wurde die Spannung an der Pt-TE angelegt. Wie in Abbildung 4-34 ersichtlich, können der Formier- und Set-Vorgang jeweils in der negativen Spannungspolarisation vollzogen werden, während der Reset-Vorgang im 1. Quartal des Strom-Spannungsdiagramms vollzogen werden kann, sprich in positiv angelegter Spannung an der TE. Der Formierschritt wurde für die Speicherbausteine mit einer Current Compliance (CC) von 100 μ A durchgeführt.

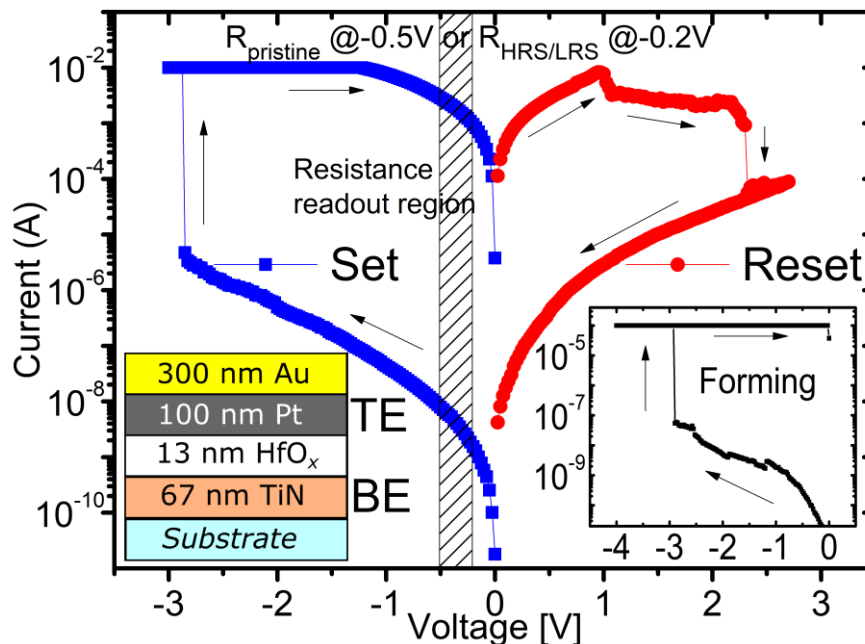


Abbildung 4-34: Exemplarische Darstellung des Schaltverhaltens im Set- und Reset-Prozesses der untersuchten Testvehikel. Ein exemplarischer Elektroformierschritt einer Speicherzelle ist im rechten Unterbild dargestellt. Set und Formier-Schritt der Zellen werden unter Anlegung einer negativen Spannung auf der TE durchgeführt, während der Reset in positiver Spannungsrichtung erfolgt. Das linke Unterbild gibt einen Überblick über die Schichtreihenfolge der untersuchten Speicher. Übernommen von Referenz¹⁹⁵.

Der Set-Vorgang wurde hingegen mit einer CC von 10 mA durchgeführt und der Reset-Vorgang ohne die Verwendung einer solchen. Die Auslesung der Widerstandslevel der unformierten Proben (pristine) wurde bei einer Spannung von -500 mV ausgelesen, um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei potenziell hochohmigen Widerstandsniveaus zu erreichen. Das Widerstandslevel der formierten Proben im hochohmigen Zustand („high resistance state“ - HRS) und im niedrigohmigen Zustand („low resistance state“ - LRS) konnte bei einer Spannung von -200 mV sinnvoll ausgelesen werden, da im Allgemeinen das Widerstandslevel im Vergleich der unformierten Kondensatorstrukturen höher ist. Dies soll durch die markierte Region in Abbildung 4-34 nochmals verdeutlicht werden. Die Ausbeute an funktionalen Speicherelementen beträgt etwa 90 % der jeweils 196 Speicherzellen pro Probe.

Einfluss von Schwerionenbestrahlung auf die Struktur

Die Proben wurden mit drei unterschiedlichen Fluenzen bestrahlt (1×10^{10} , 7×10^{11} und 1×10^{12} Ionen/cm²). Zunächst wurde hierbei der Effekt der Schwerionenbestrahlung auf die strukturellen Eigenschaften der Proben untersucht.

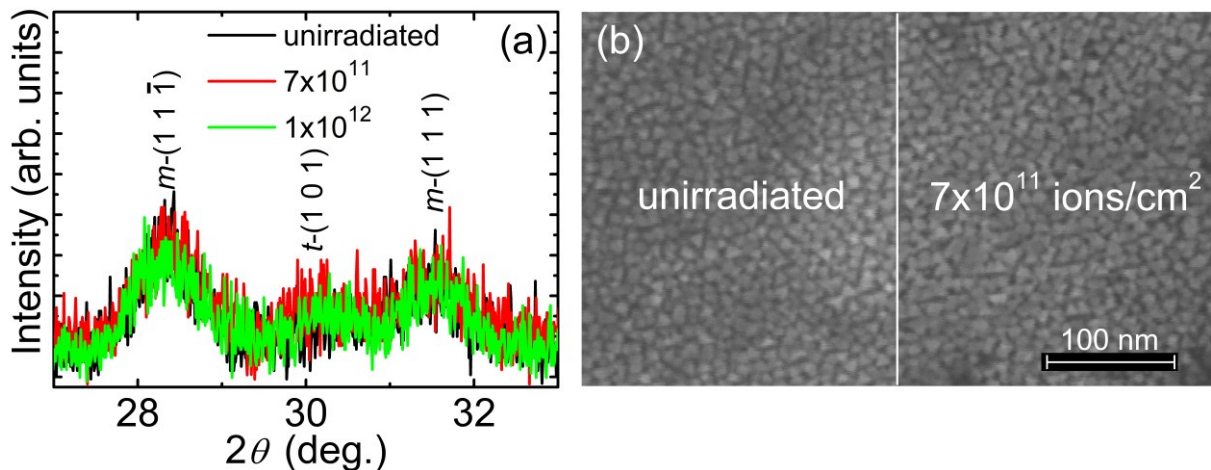


Abbildung 4-35: (a) Röntgendiffraktogramm der unterschiedlich bestrahlten Proben. Die begrenzte Anzahl an Reflexpositionen suggeriert ein texturiertes Wachstum der Hafniumoxidschicht auf der TiN Elektrode. Neben monoklinen Anteilen sind auch Anteile der tetragonalen Phase induzierbar, welche auf ein substöchiometrisches Wachstum der Hafniumoxidschicht schließen lassen. (b) Sekundärelektronenmikroskop-Aufnahmen einer unbestrahlten und einer bestrahlten (7×10^{11} Ionen/cm²) Probe ohne topographisch erkennbare Unterschiede. Übernommen von Referenz¹⁹⁵.

In Abbildung 4-35 (a) sind die Hafniumoxid-relevanten Röntgenbeugungsreflexe der unterschiedlich bestrahlten Hafniumoxidschichten abgebildet. Wie ersichtlich, ist sowohl bei den bestrahlten als auch der unbestrahlten Probe neben den monoklinen Phasenanteilen eine Intensität, die der tetragonalen Phase zuzuordnen ist, zu verzeichnen. Dies lässt auf ein substöchiometrisches, Sauerstoff-defizitäres Wachstum der Hafniumoxidschichten schließen.^{114,115} Das Röntgenbeugungsexperiment weist im Bereich zwischen 10-50°, neben dem Substratreflex, lediglich drei unterschiedliche Intensitäten auf, welche dem Hafniumoxid zugeordnet werden können. Dies weist auf ein hoch texturiertes Wachstum der Hafniumoxidschicht auf der TiN-BE hin. Im Rahmen der Bestrahlung mit den ausgewählten Fluenzen von maximal 1×10^{12} Ionen/cm² ist kein eindeutiger Unterschied zwischen den

bestrahlten und unbestrahlten Proben erkennbar. Dies stimmt mit den Berichten aus der Literatur überein, bei denen bei einer Fluenz von 1×10^{12} Ionen/cm² ebenfalls lediglich eine Phasenumwandlung zwischen 3-5 % von monoklinem zu tetragonalem Hafniumoxid verzeichnet werden konnte.^{192–194} Eine ähnliche Tendenz könnte auch bei den aufgenommenen Röntgenbeugungsdaten erahnt werden. Aufgrund der dünnen Schichtdicke der Hafniumoxidschicht, einhergehend mit dem geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnis, kann jedoch keine fundierte Aussage getroffen werden.

Die in Abbildung 4-35 (b) dargestellten Sekundärelektronenmikroskopaufnahmen zeigen die topographischen Eigenschaften der bestrahlten (7×10^{11} Ionen/cm²) gegenüber der unbestrahlten Probe. Zu erkennen ist eine körnige Mikrostruktur mit einer ungefähren Korngröße von 10 nm. Ein Unterschied der Topographie zwischen bestrahlter und unbestrahlter Probe ist durch die SEM-Aufnahmen nicht ersichtlich. Zusätzliche Rasterkraftmikroskopaufnahmen der Oberflächenrauigkeit zeigten eine durchschnittliche root-mean-squared Rauigkeit von 1 nm (gemessen über einem Bereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) für beide Proben.

Zusammengefasst kann gefolgert werden, dass kein signifikanter Effekt der Schwerionenstrahlung auf die strukturellen Eigenschaften, weder Kristallstruktur noch Oberflächenmorphologie, der Proben detektiert werden konnte.

Einfluss von Schwerionenbestrahlung auf die elektrischen Eigenschaften

Ein deutlicher Einfluss der Bestrahlung zeigt sich bei der Messung elektrischen Eigenschaften der unterschiedlich bestrahlten Proben. Abbildung 4-36 zeigt die Verteilung der Widerstandszustände der unformierten Speicherzellen vor und nach der Bestrahlung mit (a) 1×10^{10} bzw. (b) 7×10^{11} Ionen/cm². Das Auslesen der Widerstände der jeweils 196 Speicherzellen pro Probe wurde mit einer angelegten Spannung von -500 mV durchgeführt.

Für beide Fluenzen ist eine Zunahme der pristinen Widerstände der unformierten Speicherzellen zu verzeichnen. Dieser Effekt ist für die niedrige Fluenz von 1×10^{10} Ionen/cm² (siehe Abbildung 4-36 (a)) weniger stark ausgeprägt und zeigt eine dennoch merkliche Verschiebung des durchschnittlichen Widerstandlevels von 0,208 GΩ zu 0,245 GΩ. Die Standardabweichung der Verteilung der gemessenen Widerstände nimmt ebenfalls minimal von 0,16 zu 0,20 GeV durch Bestrahlung mit Schwerionen zu.

Ein deutlich markanterer Unterschied ist für die Bestrahlung der Speicher mit einer Fluenz von 7×10^{11} Ionen/cm² zu verzeichnen. Das durchschnittliche Widerstandslevel aller gemessenen Speicher steigt von 0,540 zu 3,15 GΩ und die Standardabweichung von 0,41 zu 2,92 GΩ an.

Eine Zunahme der Widerstände der unformierten Proben mit steigender Fluenz wurde ebenfalls von He et al.¹⁹⁶ berichtet, dabei ist dieses Ergebnis zunächst wider die initialen Erwartungen, da eine Defektbildung entlang der Eintrittspuren auch mit einer Zunahme der Leitfähigkeit durch das Dielektrikum hätte verbunden sein können. Jedoch zeigt sich das dokumentierte Verhalten nochmals bei der Analyse der formierten Speicherzellen im HRS für vergleichbare Widerstandszustände und Fluenzen (siehe Abbildung 4-38).

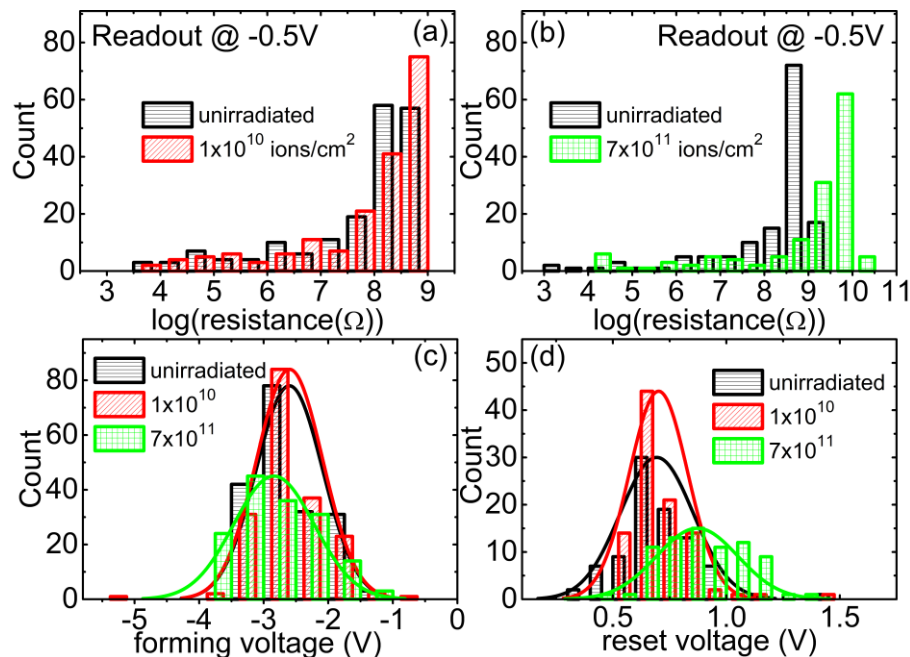


Abbildung 4-36: Die Graphen (a) und (b) zeigen die Anzahl an untersuchten Speichern in ihren unterschiedlichen Widerstandszuständen vor und nach der Bestrahlung mit Schwerionen ((a): 1×10^{10} Ionen/cm² und (b): 7×10^{11} Ionen/cm²). Die Graphen (c) und (d) zeigen die Verteilung der Formier- und ersten Reset-Spannung der verschiedenen bestrahlten Proben, wobei die Linien die jeweilige angenommene Gauß-Verteilung darstellen. Übernommen von Referenz¹⁹⁵.

Dies kann durch das beabsichtigte, bereits beschriebene Sauerstoffdefizit aus dem Wachstumsprozess der Hafniumoxidschichten begründet werden. Diese Schichten weisen bereits eine höhere ursprüngliche Defektdichte als die meisten anderen Hafniumoxidschichten auf^{85,87,114,115}, welche in der Literatur beschrieben werden. So sind die zusätzlichen, durch die Bestrahlung mit Schwerionen entstandenen Defekte, welche auch Sauerstoffleerstellen beinhalten, nicht der dominierende Beitrag zur Leitfähigkeit der dielektrischen Schichten.

Das Wechselwirkungsvolumen von Schwerionen mit Materie ergibt sich entlang der Spur in der die Schwerionen in die Materie eindringen. Es entsteht eine Änderung der lokalen kurzreichweitigen Ordnung im Kristallgitter durch den Übertrag von Energie der Schwerionen auf das Atomgitter (Displacement Damage). Dabei können verschiedene Arten von Defekten, wie beispielsweise Sauerstoff- und/oder Hafniumvakanz, entstehen. Durch Annahme des Thermal-Spike-Modells^{197–201} für die Wechselwirkung von Schwerionen mit Hafniumoxid^{192–194} kann der Spurradius für einen Energieverlust von 50,3 keV/nm auf 5,4 nm abgeschätzt werden.²⁰²

So ergibt sich bereits für eine Fluenz von 7×10^{11} Ionen /cm² eine Wechselwirkung bei über 50 % der Gesamtfläche der Speicher. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung von Defekten in Kombination mit der Änderung der kurzreichweitigen Ordnung des Hafniumoxidgeitters entlang der Ionenspuren, eine nachteilige Auswirkung auf bereits vorhandene, bevorzugte Strompfade mit erhöhter lokaler Leitfähigkeit hat. Diese könnten die, im polykristallinen Hafniumoxid existenten, Korngrenzen sein, welche bereits mehrfach mit einer erhöhten lokalen Leitfähigkeit und als präferierte Umgebungen für die Filamentformierung verbunden und vorgeschlagen wurden.^{139,145,196} Die Änderung der Schwerionen auf die kurzreichweitige Ordnung könnte so zu Störungen und Unterbrechungen entlang des präferierten leitfähigen Pfades des Korngrenzennetzwerks führen und die beobachtete Zunahme des Widerstands der Zellen begründen. Der statistische Charakter des Ionenschädigungsprozesses kann zudem die Verbreiterung der Verteilung der aufgenommenen Widerstandszustände erklären.

Der Einfluss der Schwerionenbestrahlung auf die Verteilung der Formierspannung ist in Abbildung 4-36 (c) dargestellt. Für die unbestrahlten Testvehikel ergibt sich eine durchschnittliche Formierspannung von -2,60 V mit einer Standardabweichung von 0,515 V. Für eine Fluenz von 1×10^{10} Ionen/cm² ergibt sich keine nennenswerte Abweichung der durchschnittlichen Formierspannung und deren Standardabweichung. In Kombination mit der lediglich kleinen Änderung der Widerstände bei dieser Fluenz und Schwerionenenergie sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit vergleichbaren Experimenten von Alayan et al.²⁰³ Ein deutlicher Effekt der Schwerionenstrahlung auf das Formierverhalten ist bei einer Fluenz von 7×10^{11} Ionen/cm² erkennbar. Die Formierspannung ist erhöht und liegt bei einem Wert von durchschnittlich -2,84 V und einer größeren Standardabweichung von 0,625 V. Die Erhöhung der Formierspannung ist korreliert mit der durch die Schwerionenbestrahlung induzierte Erhöhung des pristinen Widerstandes der unformierten Speicherzellen. Ein erhöhter

Widerstand bedingt eine höhere Spannung für den Durchbruch des Dielektrikums.²⁰⁴ Diese Korrelation ist in Abbildung 4-37 ersichtlich.

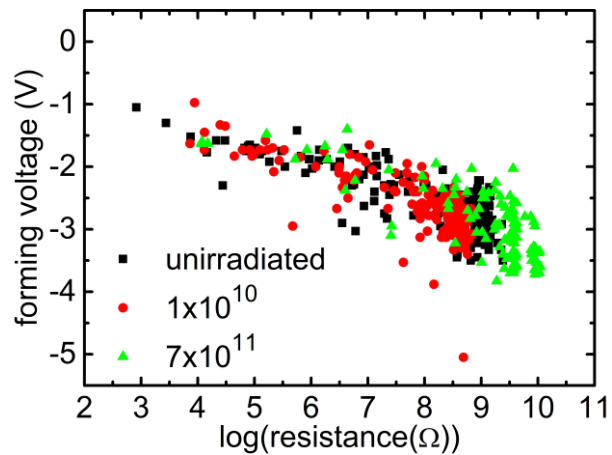


Abbildung 4-37: Auftragung der Formierspannung in Abhängigkeit des pristinen Widerstands der unformierten Speicherzellen. Ein erhöhter pristiner Widerstand korreliert mit einer Erhöhung der nötigen Formierspannung.

Ebenso beeinflusst die größere Verteilung der Widerstandsniveaus die Verteilung der Formierspannungen für die Bestrahlung mit der höchsten Fluenz.

Dieser Trend der größeren Standardabweichung und der Zunahme der Formierspannungen wirkt sich ebenso auf die Verteilung der Spannung der darauffolgenden Reset-Operationen aus, wie in Abbildung 4-36 (d) ersichtlich:

- Die Reset-Spannung der unbestrahlten Probe beträgt durchschnittlich 0,71 V mit einer Standardabweichung von 0,16 V.
- Für die Bestrahlung mit der niedrigsten Fluenz (1×10^{10} Ionen/cm²) zeigt die Verteilung der Reset-Spannung keine nennenswerte Differenz zu der unbestrahlten Probe.
- Für die Bestrahlung mit einer Fluenz von 7×10^{11} Ionen/cm² erhöht sich die durchschnittliche Reset-Spannung auf 0,89 V mit einer ebenfalls zunehmenden Standardabweichung von 0,25 V.

Diese Korrelation kann dadurch erklärt werden, dass eine höhere Formierspannung mit einem stärkeren und weniger kontrollierten Durchbruch des Dielektrikums einhergeht. Dies ist auf eine mit einer Verzögerung einsetzende Strombegrenzung des Messsystems und eine Spannungsüberhöhung im Formierprozess zurückzuführen. Was wiederum zu einem

größeren Stromfluss im Formierprozess und somit meist zu der Formierung eines größeren Filaments mit erhöhter Leitfähigkeit und Stabilität führt.¹¹⁶ Dieses braucht wiederum eine erhöhte Reset-Spannung um wieder aufgelöst werden zu können.

Abschließend wurde der Effekt von Schwerionenstrahlung auf die Erhaltung der geschriebenen Informationen untersucht (Data Retention). Dazu wurden die Hälfte der vorher formierten Speicherzellen vom LRS in den HRS versetzt. Speicher mit einem Widerstand höher als $10^6 \Omega$ werden dem HRS zugeordnet, während Zellen mit einem Widerstand kleiner als $10^4 \Omega$ dem LRS zugeordnet werden. Demnach liegt die Grenze zwischen HRS und LRS bei einem Widerstand von $1 \times 10^5 \Omega$. Sobald ein Speicher diesen Wert überschreitet wird dies als Upset deklariert. Dies ergibt ein hohes On/Off-Verhältnis zwischen HRS und LRS von über zwei Größenordnungen. Die Verteilung der Widerstandszustände aller untersuchten Speicher in HRS und LRS ist in Abbildung 4-38 dargestellt.

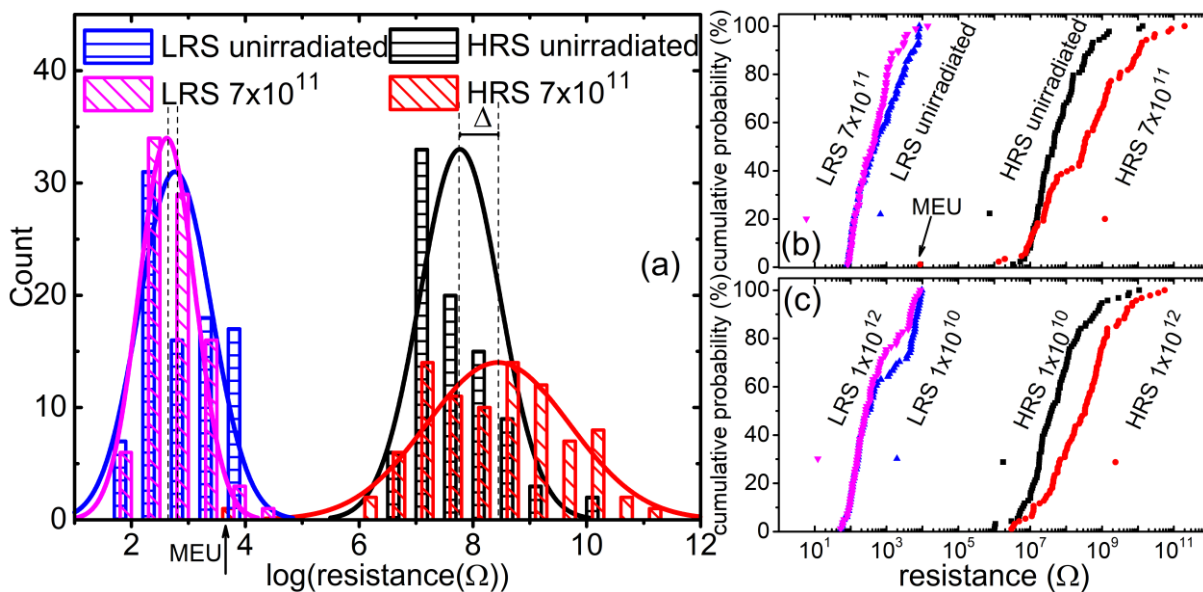


Abbildung 4-38: Einfluss von Schwerionenbestrahlung hoher Fluenz (7×10^{11} und 1×10^{12} Ionen/cm²) auf die Erhaltung der geschriebenen Informationen. Unter 352 getesteten Speichern konnte nur ein Upset detektiert werden. Ansonsten zeigt sich ein Trend, dass Speicher im HRS mit Bestrahlung zu höheren Widerständen verschoben werden, während Speicher im LRS zu niedrigeren Widerstandsleveln verschoben werden. (a) zeigt die Verteilung von 177 getesteten Zellen in ihren Widerstandszuständen vor und nach der Bestrahlung mit 7×10^{11} Ionen/cm². (b) ist die Darstellung von (a) in Form einer

kumulativen Wahrscheinlichkeitsverteilung. (c) zeigt die kumulative Wahrscheinlichkeit der Widerstände der untersuchten Speicherzellen vor und nach der Bestrahlung mit einer Fluenz von 1×10^{12} Ionen/cm². Trotz der höheren Fluenz ist kein Upset innerhalb der untersuchten Speicherzellen zu verzeichnen. Vor ihrer Formierung wurden diese Speicherzellen bereits einer Bestrahlung mit einer Fluenz von 10^{10} Ionen/cm² ausgesetzt. Teilweise übernommen von Referenz¹⁹⁵.

Abbildung 4-38 (a) zeigt den Effekt von hochenergetischer Schwerionenstrahlung einer Fluenz von 7×10^{11} Ionen/cm² auf die gespeicherten Informationen von in Summe 177 zuvor unbestrahlter Speicherzellen. Abbildung 4-38 (b) bildet dieselben Informationen in Form einer empirischen kumulativen Wahrscheinlichkeitsverteilung ab. Abbildung 4-38 (c) zeigt die empirische Wahrscheinlichkeitsverteilung der Widerstände von 175 Speicherzellen, die bereits vor der Versetzung in HRS und LRS eine Bestrahlung mit einer Fluenz von 1×10^{10} Ionen/cm² erfahren haben und zu keiner großen Beeinflussung der pristinen Widerstände, der Formier- und Reset-Spannung (siehe Abbildung 4-36 (a), (c) und (d)) führte. Nach der Versetzung der jeweiligen Hälfte der Speicherzellen in den LRS und HRS wurden diese mit einer Fluenz von 1×10^{12} Ionen/cm² aus Gold-Ionen mit Energien von 1,1 GeV bestrahlt und das Verhalten der gespeicherten Information (in Form ihrer Widerstandsniveaus) untersucht.

Dabei zeigen sich für beide Experimente die gleichen Trends. Die Widerstände der Speicherzellen im HRS nehmen durch die Bestrahlung mit Schwerionen tendenziell zu, während der im LRS tendenziell leicht abnimmt. Im gesamten Experiment über beide Fluenzen zeigt sich für insgesamt 352 untersuchte Speicherzellen nur ein detektierbarer Upset vom HRS in den LRS für das Experiment mit der niedrigeren Fluenz von 7×10^{11} Ionen/cm². Dabei waren alle nach der Schwerionenstrahlung getesteten Speicherzellen funktional – auch die Zelle mit dem detektierten Upset konnte nach einer normalen Reset-Operation weiterhin betrieben werden.

Die Zunahme der Widerstände der Speicher im HRS zeigt zudem eine größere Verteilung der Zustände nach der Bestrahlung. Ein vergleichbares Verhalten ist ebenfalls bei der Bestrahlung mit hochenergetischen Protonen beobachtet worden und wurde dem sogenannten „Displacement Damage“ der Bestrahlung zugeordnet.¹⁸⁷ Die Begründung für die Zunahme der Widerstände sowie deren Verteilung ist die Gleiche, die bereits für das Verhalten der pristinen Widerstände angeführt wurde. Präferierte Leitungspfade entlang des Konrgruenznetzwerks werden durch lokalen Displacement Damage unterbrochen, wodurch die allgemeine Leitfähigkeit reduziert wird.

Der Mechanismus des Upsets hingegen deutet auf eine deutliche Reduktion des Speicherwiderstandes hin. Ein ähnliches Verhalten, dass sich zunächst der Widerstand der Speicherzellen unter Schwerionenbestrahlung erhöht bevor ein Upset stattfindet, wurde ebenfalls für Titanoxid-basierte Speicherzellen von Hughart et al.²⁰⁵ berichtet.

Wird die hohe Fluenz der Bestrahlung von 7×10^{11} Ionen/cm², bei der der Upset detektiert wurde, berücksichtigt, so ist hinreichend gezeigt, dass der beobachtete Effekt nicht durch ein einzelnes Schwerion ausgelöst wurde, da jeder Speicher bei dieser Fluenz mit etwa 6.300.000 Schwerionen wechselwirkt. Daher scheint es deutlich wahrscheinlicher, dass der beobachtete Effekt eher auf die Wechselwirkung mehrerer Schwerionen an einer lokalen Stelle zurückzuführen ist, wobei sich ein defektreicher Leitungspfad zwischen beiden Elektroden ergeben hat. Dies liegt nahe, wenn man ebenfalls den Mechanismus der beobachteten Umwandlung von der monoklinen zu der defektreichen tetragonalen Phase berücksichtigt, die erst bei Fluenzen makroskopisch zu detektieren ist, bei der eine Spurüberlappung der Schwerionen-Wechselwirkungsbereiche vermehrt stattfindet.^{193,194} Daher ist davon auszugehen, dass der beobachtete Upset eher als „Multiple Event Upset“ (MEU) als als „Single-Event Upset“ (SEU) zu bezeichnen ist, wie in Abbildung 4-38 (a) und (b) angedeutet.

Der marginale Effekt der Schwerionenstrahlung auf die gespeicherten Informationen der Speicherzellen im LRS kann auf die Eigenschaften des leitfähigen Filaments zurückgeführt werden. Im HRS darf für die Erhaltung der geschriebenen Information über die gesamte Fläche des Speichers kein ausgeprägter leitfähiger Strompfad vorhanden sein. Daher ist die gesamte Fläche für eine Änderung der gespeicherten Informationen durch die Wechselwirkung mit Schwerionen zugänglich. Im LRS hingegen wird die Größe des leitfähigen Filaments im Nanometer-Bereich erwartet und besitzt dadurch nur eine begrenzte Wahrscheinlichkeit der direkten Wechselwirkung mit einem Schwerion. Außerdem verringert die Entstehung weiterer schwach leitfähiger Strompfade den Gesamtwiderstand im LRS weniger stark als im HRS. Zudem zeigen leitfähige Filamente ohmsche Leitfähigkeit ähnlich wie Metalle. Dies liegt an einer hohen lokalen Defektdichte, welche zu der Bildung eines überlappenden Defektbandes in der Bandlücke und eine einhergehende erhöhte Ladungsträgerdichte und -mobilität führt. Dadurch ergeben sich metallähnliche Eigenschaften, welche eine erhöhte Widerstandsfähigkeit der Filamentregion gegenüber Schwerionenstrahlung bewirken können. Dies ist zurückzuführen auf die Art und Weise wie der Energieübertrag von hochenergetischen Ionen auf die zu durchdringende Materie stattfindet. Nach dem „Thermal Spike“-Modell findet bei dem Eintritt eines hochenergetischen Schwerions in Materie zunächst eine elektronische Wechselwirkung statt, bei der in einem ersten Schritt Energie an die Elektronen der Materie übertragen wird. In einem zweiten Schritt wird diese übertragene Energie an die Atome des

Host-Gitters übertragen, was in einer „thermischen Spitze“ (Thermal Spike) mündet und zur Bildung einer Vielzahl an Gitterdefekten und –auslenkungen entlang der Ionenspur führt.²⁰⁶ Eine hohe Anzahl an freien Elektronen führt demnach zu einer besseren Abschirmung und Übertragung innerhalb der Materie. Dies ist ebenfalls die Begründung weshalb Metalle typischerweise eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den Effekten von Schwerionen aufweisen.²⁰¹ Dies könnte ebenfalls ein Grund für die erhöhte Haltbarkeit der geschriebenen Informationen der Speicher im LRS darstellen, da in diesen die gespeicherte Information in Form des leitfähigen Filament mit einer erhöhten lokalen Defektdichte und Leitfähigkeit zu Grunde liegt.

4.5.5 Zusammenfassung der Schwerionenbestrahlung

Zusammenfassend wurde in dieser Studie gezeigt, dass RRAMs eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber hochenergetischer, ionisierender Strahlung zeigen. Dabei wurden Gold-Ionen mit einer Energie von über 1,1 GeV verwendet, wobei Schwerionen die am wahrscheinlichsten kritischste Art von ionisierender Strahlung für alle Speichertechnologien aufgrund ihrer hohen Eindringtiefe und ihres starken Ionisationsquerschnitts in der durchdringenden Materie darstellen. Bei der untersuchten totalen Ionisationsdosis (TID) von etwa 880 Mrad bei einer Fluenz von 1×10^{12} Ionen/cm² ergaben sich keinerlei detektierbaren Upsets. Nur bei der Bestrahlung mit der niedrigeren Fluenz konnte ein Upset, welches als MEU deklariert werden sollte, detektiert werden. Dadurch ergeben sich resistive Speicher als neue attraktive Kandidaten für die wachsenden Märkte der Raumfahrt sowie in anderen strahlungsintensiven Einsatzgebieten. Im Allgemeinen wurde identifiziert, dass Speicher mit einem Widerstand kleiner als $10^4 \Omega$ unter Bestrahlung in ihren Widerständen abnehmen während RRAM-Speicher mit einem Widerstand über $10^6 \Omega$ eine Zunahme des Widerstands vorweisen. Dies kann in Zukunft genutzt werden um weitere strahlungsresistente Speicher für den Markt zu entwickeln. Zudem könnte das verwendete Saphirsubstrat ebenfalls einen Vorteil gegenüber den standardisierten Siliziumwafern vorweisen, welche unter Bestrahlung mit ionisierender Strahlung zu Ladungsfallen an den Si/SiO₂-Grenzfläche neigen. Ebenso könnte eine bereits initial eingestellte Defektdichte in den Speicherbausteinen den Effekt von Schwerionenstrahlung weiter abschwächen.

4.6 Visualisierung des leitfähigen Filaments

Während in den sogenannten „Conductive Bridge RAM“ eine Visualisierung des leitfähigen Filaments mehrfach gezeigt werden konnte,^{207,208} ist bis dato der genaue Mechanismus in TCM/VCM noch nicht endgültig aufgeklärt.

Die meisten Methoden der Darstellung bzw. Visualisierung des leitfähigen Filaments in auf Sauerstoffmigration-basierenden Speicherzellen, basieren auf indirekten Darstellungsmethoden, welche eine Änderung der lokalen charakteristischen Eigenschaften durch das leitfähige Filament wiedergeben wie beispielsweise die erhöhte lokale Leitfähigkeit mittels CAFM.²⁰⁹ Ein weiteres Beispiel ist die Lokalisierung des leitfähigen Filaments durch Austausch einer Elektrode der Speicherzelle mit einer LED (light-emitting Diode), wodurch die lokale Ausstrahlung von Licht den Ort der Filamentbildung wiedergibt.²¹⁰

Diese Methoden bestätigen die Lokalisierung des leitfähigen Filaments und die hohe gemessene lokale Stromstärke, geben allerdings nur limitierten Aufschluss über den Mechanismus der Filamentbildung oder der Set- und Reset-Vorgänge im weiteren Ablauf des Zyklierens der Zellen. Aufgrund mangelnder Möglichkeit der bildlichen Darstellung des Filaments im Schaltprozess, ist der detaillierte Einfluss der Elektroden, der Sauerstoffkonzentration oder die dem Schaltprozess zu Grunde liegende Variabilität nur unzureichend aufgeklärt und meist nur anhand elektrischer Daten beschrieben. Dabei sind dies wichtige Grundlagen zur Verbesserung des Verständnisses des Schaltprozesses, welches wiederum die bessere Steuerung und Manipulation des Schaltprozesses mittels Materialdesign vorantreiben können.

Zur detaillierten Auflösung des Schaltverhaltens ist eine Darstellung mittels TEM auf atomarer Ebene wünschenswert, da das leitfähige Filament auf atomare Dimensionen begrenzt sein kann. Im Gegensatz zu Kationen-basierten resistiven Speichern kann in VCM jedoch nicht einfach eine Fremdatom-Spezies (meist mit geeignetem Z-Kontrast) als Basis des leitfähigen Filaments gesucht werden, sondern es muss ein Defizit an Sauerstoff identifiziert werden, was einige Schwierigkeiten birgt.

Das meist verwendete Vorgehen ist hierbei das resistive Schalten einer planaren Struktur (Forming/Set), gefolgt von der Präparation der im TEM zu untersuchenden Lamelle.¹⁴³ Anschließend wird eine von der Umgebung abweichende Defektstruktur als Filament identifiziert und weiter untersucht. So wurde beispielsweise in resistiven Speichern basierend auf Titandioxid das leitfähige Filament mit der Bildung einer sub-stöchiometrischen Magnéli-Phase korreliert.²¹¹ Oder in Bilayer-Systemen die Unterbrechung einer Dielektrika-Schicht des Systems zur Identifizierung der Filamentgröße genutzt.²¹²

Allerdings mangelt dieses Verfahren eines Vorher-Nachher-Vergleichs, welches die hundertprozentige Sicherheit der Identifizierung des leitfähigen Filaments bedürfte um fehlerfrei ausschließen zu können, dass die detektierten Unterschiede durch Lamellen-Präparation oder Probeninhomogenität hervorgerufen oder bedingt sind. Zudem gibt dieses Verfahren keinen Aufschluss über den Mechanismus des resistiven Schaltens oder eine Begründung für den dielektrischen Durchbruch an eben jener Stelle der Zelle. Eine weitere Zyklierung der Probe ist ebenfalls unmöglich, was eine detaillierte Aufschlüsselung der Rolle der gewählten Materialkombinationen oder Schaltparameter (Elektrode, Dielektrikum, Operationsspannungen, Grad des Set- oder Reset-Vorgangs etc.) verhindert. Dieses Wissen ist jedoch von Nöten, um resistive Speicherzellen besser verstehen zu können und diese zu optimieren.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit und in enger Kooperation mit der Gruppe um Prof. Molina-Luna an der Kontaktierung und Schaltung von TEM-Lamellen funktionaler resistiver Speicherzellen gearbeitet. Dabei konnte das resistive Schalten von TEM-Lamellen erstmals demonstriert werden, was innerhalb von Referenz⁸³ gemeinsam publiziert werden konnte. Diese Arbeit diente als Grundlage eines gemeinsam verfassten DFG-Antrags zwischen den Gruppen um Prof. Lambert Alff und Prof. Leopoldo Molina-Luna, welcher zu der Beschäftigung von zwei Doktoranden führte (Alex Zintler und Nico Kaiser), welche diese Thematik derzeit weiter vorantreiben. Dabei soll mit Hilfe von TEM-Aufnahmen und EELS die Sauerstoffverteilung in Speicherzellen in verschiedenen Zuständen (Pristin, Set, Reset) untersucht werden, wobei eine kontaktierte Lamelle ermöglichen soll diese Zustände in ein und derselben Zelle zu untersuchen. Dabei ist das Ziel die Veränderung durch den Schaltprozess auf atomarer Ebene aufzulösen und so den Mechanismus des resistiven Schaltprozesses zu identifizieren.

Innerhalb diesem couragierten Vorhabens konnte bereits eine weitere TEM-Lamelle kontaktiert und geschaltet werden, was innerhalb von Referenz¹⁶¹ an den in Kapitel 4.4 vorgestellten manipulierten Korngrenzen verwirklicht werden konnte.

Zudem sind aus dieser Kooperation weitere gemeinsame Publikationen^{85,87,108,117,161} entstanden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Einstellung von verschiedenen Arten von Defekten auf das resistive Schaltverhalten unterschiedlicher Materialsysteme demonstriert.

Hierbei wurde der Einfluss der Sauerstoffdefektkonzentration auf das Schaltverhalten in Hafnium-, Tantal- und Yttriumoxid-basierten resistiven Speichern untersucht und miteinander verglichen. In allen Systemen konnte mit Hilfe der Manipulation von Sauerstoffdefekten erfolgreich die benötigte Formierspannung und somit eine der Hauptursachen der device-to-device Variation reduziert werden. Strukturell ergibt sich zumeist eine erhöhte elektronische Dichte der Schichten, welche auf die erzeugten Sauerstoffdefekte in den Schichten zurückzuführen ist. Gleichzeitig führen die Defekte zu einer erhöhten Dichte an Zuständen in der Bandlücke, was effektiv zu einer Reduktion der Bandlücke, wie mittels UV/Vis-Messungen demonstriert, führt. In kristallinen Systemen kann eine Änderung einer Sauerstoffkonzentration ebenfalls mit einer Phasenumwandlung korreliert sein. So kann das typischerweise monokline Hafniumoxid durch eine hohe Sauerstoffdefektdichte in ein tetragonales Kristallsystem übergeführt werden.

Bei dem Vergleich von stöchiometrischen ($m\text{-HfO}_2$) und stark defizitären ($t\text{-HfO}_{1.5}$) Hafniumoxid-basierten Speichern, konnten alle in der Literatur berichteten Schaltmodi innerhalb einer Schichtkombination bestehend aus TiN | HfOx | Pt identifiziert, angesteuert und teilweise ineinander übergeführt werden. Dabei konnte das entwickelte Modell⁸⁷ in Kooperation mit Prof. Enrique Alberto Miranda durch eine Kompaktsimulation mittels zwei antiseriell geschalteter Memdioden bestätigt und erweitert werden.⁸⁵ Die Simulation ergab, dass für die stöchiometrische Schichtkombination lediglich eine Memdiode benötigt wird, um die in den stöchiometrischen Schichten identifizierten Schaltmodi zu simulieren, nämlich URS, TRS und cf8-BRS. Für die Simulation, der in dem defizitären System identifizierten Schaltmodi (CRS, f8- und cf8+f8-BRS), wird eine weitere, antiseriell verknüpfte Memdiode benötigt. Dies deutet auf die unterschiedliche Rolle der Elektroden in den beiden verglichenen Systemen hin. So ist in dem stöchiometrischen System lediglich die TiN-Elektrode im Schaltprozess involviert, während im defizitären System beide Elektroden an dem Schaltprozess teilnehmen. Dies ist auf die unterschiedliche Bildung des leitfähigen Filaments in den beiden Systemen zurückzuführen. Während im stöchiometrischen System eine hohe Formierspannung benötigt wird, da zur Bildung des leitfähigen Filaments neue Sauerstoffleerstellen im System gebildet werden müssen, bedarf es im defizitären System einer niedrigen Formierspannung aufgrund der bereits existenten, hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration. Hierdurch ergibt sich ein

gleichmäßiger ausgebildetes Filament, wodurch beide Elektroden im Schaltprozess aktiv teilnehmen können und so eine Überlagerung zwei entgegengesetzter Schaltprozesse, symbolisiert durch zwei antiseriell verschalteter Memdioden, vorliegt. Durch die Verknüpfung der Memdioden mit den beiden Elektroden bzw. Grenzflächen, können neue Informationen über den Schaltprozess extrahiert werden, wie beispielsweise der Spannungsabfall über den jeweiligen Elektroden während des Schaltvorgangs.⁸⁵

Die verschiedenen Schaltmodi URS, BRS und TRS konnten zudem in den Materialsystem Yttrium und Tantaloxid identifiziert und berichtet werden, was die Anwendbarkeit des zuvor beschriebenen Modells auf andere Materialsysteme betont. Speziell in Tantaloxid konnte eine vermehrte Stabilisierung des TRS identifiziert werden, was es für eine mögliche Anwendung als sogenannten Selektor interessant macht.

Der Effekt der Sauerstoffdefekteinstellung auf das resistive Schaltverhalten wurde zudem in dem bisher wenig untersuchten System Yttriumoxid demonstriert.¹⁰⁸ Dieses System ist für resistive Schaltanwendungen besonders interessant aufgrund der initial hohen Defektdichte im Anionengitter von Yttriumoxid, welches aus dem einzig stabilen Valenzzustand von +3 von Yttrium resultiert. Durch den Vergleich fünf unterschiedlich oxidierte Yttriumoxidschichten in ihrem Schaltverhalten, konnte der Effekt der Sauerstoff-Manipulation auf die Dynamik des Schaltverhaltens identifiziert werden. So führt die Reduktion des Sauerstoffgehalt nicht nur zu der Reduktion der benötigten Formierspannung, sondern hat ebenfalls einen positiven Effekt auf die benötigten Operationsspannungen. Zusätzlich führt die Senkung des Sauerstoffgehalts der dielektrischen Schichten zu einer verbesserten Zugänglichkeit intermediärer Widerstandszustände in dem Reset- als auch in dem Set-Vorgang. Im Allgemeinen kann ein Übergang von einem abrupten, digitalen Schaltverhalten für hohe Oxidationsbedingungen hin zu einem graduellen, analogen Schaltverhalten für Sauerstoff-defizitär gewachsene Schichten identifiziert werden. Ein graduelles Verhalten in Set und Reset¹¹⁷ ist von großem Interesse für neuromorphe Anwendungen der Speicherzellen, wo ein analog veränderbarer Widerstand in beiden Operationsmodi zur Reproduzierung der Funktionsweise des Gehirns wünschenswert ist.

Ein Anteil der intermediären Leitungsniveaus im Set-Vorgang konnte zudem mit quantisierten Leitungszuständen korreliert werden. Dies weist auf eine Ladungsträgerinjektion über eine Nanokonstriktion hin. Quantisierte Leitungszustände sind bisher hauptsächlich für den Reset-Vorgang in resistiven Speicherzellen berichtet worden. Da quantisierte Zustände auch im Set-Vorgang für Sauerstoff-manipulierte Hafniumoxidschichten⁸⁷ identifiziert werden konnten, weist dies auf die außerordentliche Bedeutung der Sauerstoffdefektmanipulation für zukünftige Optimierung resistiver Speicher für neuromorphe Anwendungen hin.

Derzeit findet ein Großteil der Forschung an neuromorphen Systemen, unter der Verwendung nicht für neuromorphe Anwendungen optimierter Netzwerke, statt. Ein anderer Anteil beruht auf der Verwendung von Simulationen, wobei die vereinfachende Annahme getroffen wird, dass die einzelnen Zellen identisches device-to-device und cycle-to-cycle Verhalten zeigen. Auf Grundlage der zuvor beschriebenen positiven Einflüsse der Sauerstoff-Manipulation auf die Dynamik des Schaltverhalten und der erfolgreichen gemeinsamen Kooperation mit Prof. Miranda im Bereich der Kompaktsimulation, wurde ein gemeinsames DFG-Projekt mit dem Titel „Design, fabrication, characterization and compact modeling of coupled memristive devices for multistep and analog switching behavior“ verfasst und im Oktober 2019 eingereicht. In diesem soll die gemeinsame Kooperation weiter vorangetrieben werden und eine Synergie der Optimierung des resistiven Schaltverhaltens und der Simulation mehrerer vernetzter Speicherzellen, unter Berücksichtigung von Zeiteffekten und der inhärenten Variabilität resistiver Speicher, geschaffen werden.

Innerhalb dieser Arbeit konnte zudem eine neue Methode zur Beeinflussung des resistiven Schaltverhaltens entwickelt werden, nämlich „Grain Boundary Engineering“.¹⁶¹ Hierbei konnte die nachteilige Eigenschaft von Korngrenzen, welche in Dielektrika als Leckstrom-Leitpfade und als eine Ursache für device-to-device Variation in resistiven Speichern deklariert wurde, zur Reduktion der Formierspannung genutzt und demonstriert werden. Dabei wurden definierte Korngrenzen, welche das Dielektrikum von Elektrode zu Elektrode überbrücken, mittels hochtexturiertem Wachstum erzeugt. Durch die epitaktische Relation zwischen Substrat, Elektrode und Hafniumoxidschicht ergibt sich eine begrenzte Anzahl sich möglichst ausbildender Korngrenzen, welche zudem eine hohe Symmetrie und vermeintlich niedrige Bildungsenthalpie aufweisen. Diese konnte mit Hilfe erster DFT-Simulationen bestätigt werden, welche zudem eine der ersten DFT-Simulationen einer realen und nicht vereinfachten Korngrenzenstruktur (typischerweise auf ein kubisches Kristallsystem reduziert) in Hafniumoxid darstellt. Erste Messungen mittels „Atom Probe Tomography“ suggerieren zudem ein lokales Sauerstoffdefizit in der Korngrenzenumgebung. Hierdurch ergeben sich die Korngrenzen als natürliche präferierte Pfade zur Filamentformierung, was in einer niedrigen Variation der gemessenen Formierspannungen im Bereich der Betriebsspannungen resultiert. Dies ist eine neuartige Methode zur Defektmanipulation, welche zudem in industriellen Abscheidesystemen realisiert werden könnte. Dies ist von besonderem Interesse, da Sauerstoffmanipulation in diesen Systemen lediglich limitiert dargestellt werden kann. Zudem ist das Grain Boundary Engineering eine gerichtete Defektmanipulation, welche stark lokalisiert und in einer Größenordnung ähnlich dem des leitfähigen Filaments durchgeführt werden kann. Das Verfahren der gezielten Korngrenzenmanipulation kann zudem mit anderen Methoden der Defekt-Manipulation kombiniert werden. Korngrenzen gelten im Allgemeinen als

Senken für Defekte, wie beispielsweise Sauerstoffleerstellen oder auch Dotierelemente. Hierdurch können bereits bekannte Verfahren, welche in resistiven Speichern angewendet werden (Dotierung und Sauerstoffmanipulation) miteinander kombiniert und mit Hilfe der Korngrenzen gerichtet angewendet werden. Dies ermöglicht eine weitere Dimension und bessere Steuerung in Form von „Defect Engineering“ und der speziell lokalen Beeinflussung der Materialeigenschaften auf der Skala des leitfähigen Filaments.

Eine weitere in dieser Thesis verfolgte Thematik stellt die Visualisierung des leitfähigen Filaments mittels Transmissionselektronenmikroskopie dar. Hierzu wurde gemeinsam mit der Gruppe um Prof. Dr. Molina-Luna die elektrische Kontaktierung von elektronentransparenten Speicherzellen entwickelt. Zwei erste solcher kontaktierten Lamellen konnten auf einem speziellen Halter von DENSSolution innerhalb eines Transmissionselektronenmikroskops geschaltet werden.^{83,161} Auf Grundlage dieser Ergebnisse konnte ein gemeinsam formuliertes DFG-Projekt beantragt und gewonnen werden, weshalb seit 2017 zwei Doktoranden die Thematik der Visualisierung des leitfähigen Filaments gemeinsam bearbeiten und vorantreiben. Diese Thematik ist von großer Bedeutung für das gesamte Feld, da die Struktur und der Mechanismus des resistiven Schaltvorgangs, speziell in Hafniumoxid, bis heute nicht ausreichend verstanden sind. Ein besseres Verständnis ermöglicht die zukünftig gezieltere Steuerung und Beeinflussung der resistiven Speicher mit dem Ziel der kommerziellen Konkurrenzfähigkeit.

Da die Speicherung von Informationen in resistiven Speichern nicht auf Ladungen, sondern auf einem leitfähigen Filament, bestehend aus einer erhöhten lokalen Sauerstoffleerstellenkonzentration, basiert, wurde zudem der Effekt von hochenergetischer ionisierender Strahlung auf das Schaltverhalten und die Datenerhaltung untersucht.¹⁹⁵ Die zur Bestrahlung verwendeten Schwerionen stellen hierbei die gravierendste Art der ionisierenden Strahlung dar, weshalb die identifizierte hohe Resistenz der resistiven Speicher eine Anwendung in strahlungsintensiven Umgebungen ermöglicht. Ein solches Anwendungsgebiet ist beispielsweise die Raumfahrt, welche speziell durch die zunehmende Anzahl an benötigten Satelliten oder auch der angestrebten touristisch organisierten Raumfahrt einen erhöhten Bedarf an hochresistenten, günstigen Speichern mit hoher Kapazität verzeichnet. Auch andere Anwendungen im Militärbereich sind denkbar, welche, wie die zuvor genannten Anwendungsgebiete, die derzeit vergleichsweise hohen Kosten von resistiven Speichern tolerieren und so eine Etablierung resistiver Speichertechnologie weiter vorantreiben könnten.

Die Ergebnisse der Schwerionenbestrahlung führte zudem zu der Planung weiterer Bestrahlungsexperimente innerhalb eines europäischen Konsortiums. Hierbei wurden im Frühling 2019 verschiedene neuartige Speichertechnologien, nämlich FeRAM, PCRAM und

RRAM bestrahlt. Zukünftig soll das elektrische Verhalten mit den strukturellen Veränderungen, induziert durch die Schwerionenstrahlung, miteinander korreliert werden. Hierzu konnten wichtige Kooperationspartner wie CEA-LETI und auch Fraunhofer IPMS gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden zwei europäische Projekte bearbeitet, die darin entstandenen Ergebnisse auf internationalen Konferenzen präsentiert und in verschiedenen Fachzeitschriften veröffentlicht.^{27,83,85,87,113,117,161,164,195,213} Zudem wurde neben den bereits erwähnten, ein weiterer DFG-Antrag formuliert und Industriekooperationen durchgeführt. Die Summe aller Projekte, betreuten wissenschaftlichen Arbeiten, eigenen Publikationen und besuchten Tagungen ist unter der Überschrift „Dissemination“ am Ende dieser Arbeit zusammengefasst.

Abschließend kann gesagt werden, dass resistive Speicher ein hohes Potential besitzen, um existierende Speichertechnologien zu ersetzen oder zumindest sinnvoll zu ergänzen. Dies ist dadurch erkennbar, dass eine Vielzahl großer Halbleiterhersteller an verschiedenen Formen der neuartigen nichtflüchtigen Speichertechnologien forschen. Sobald die Problematik der inhärenten Variabilität auf industrieller Skala kontrolliert werden kann (möglicherweise durch eine der in dieser Arbeit präsentierten Methoden), stehen der kommerziellen Verbreitung der resistiven Speicher lediglich ihre derzeit vergleichsweise hohen Kosten entgegen. Diesen hohen Kosten sollte jedoch, wie zuvor bei der Flash-Technologie oder der Preisentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien, durch eine deutliche Zusage an die Technologie und hohen Produktionszahlen begegnet werden können.

Anhang

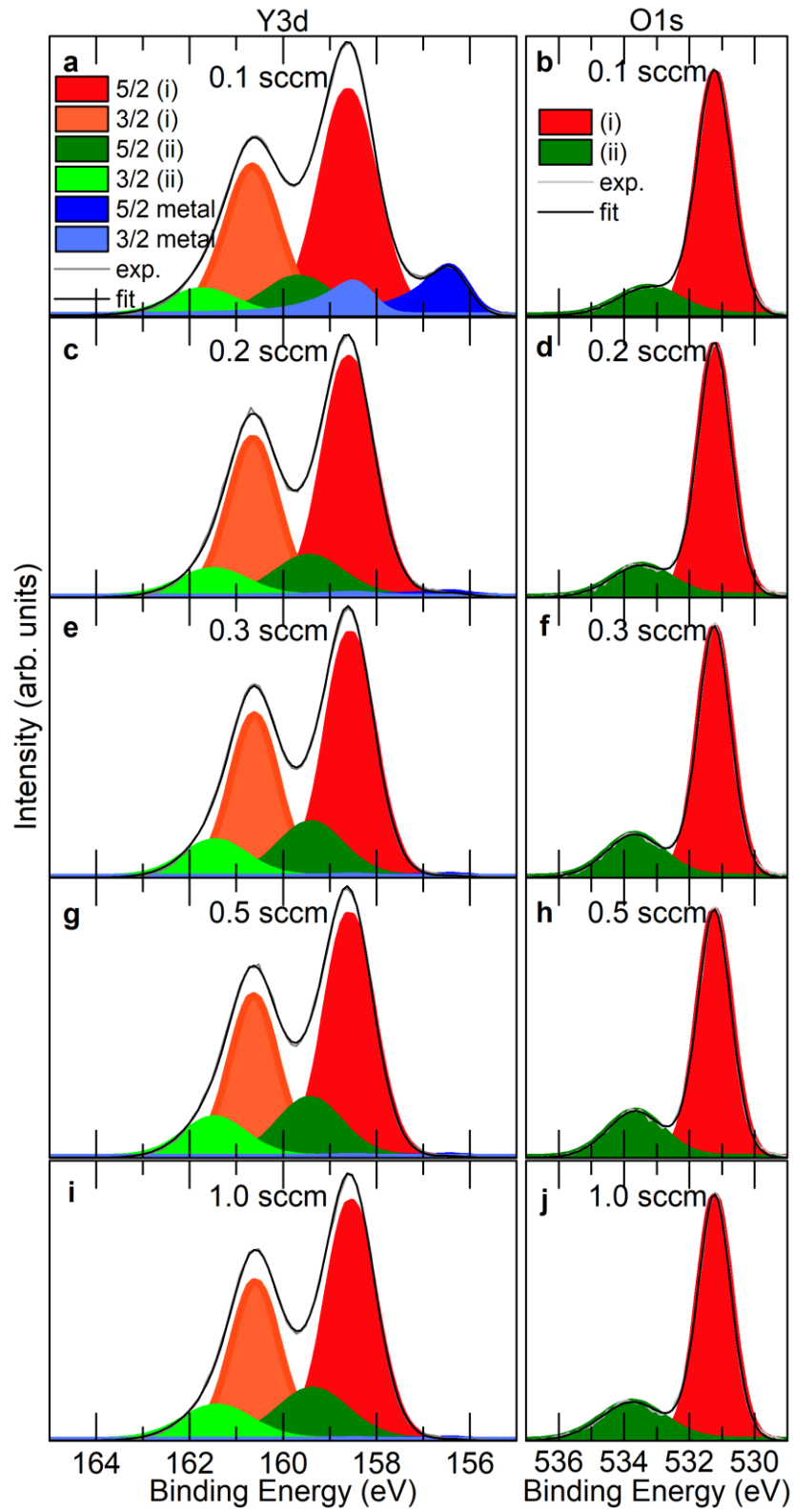


Abbildung 5-1: Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Auswertung der auf Si(100)/Al/TiN gewachsenen Yttriumoxidschichten. Y3d-Spektren für die Filme, die bei (a) 0,1 sccm, (c) 0,2 sccm, (e) 0,3 sccm, (g) 0,5 sccm und (i) 1,0 sccm abgeschieden wurden. O1s-Spektren für die Filme, die bei (b) 0,1 sccm, (d) 0,2 sccm, (f) 0,3 sccm, (h) 0,5 sccm und (j) 1,0 sccm abgeschieden wurden. Übernommen von Referenz¹⁰⁸.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Darstellung der konventionellen Speicherhierarchie. Übernommen von Referenz ⁸	2
Abbildung 1-2: Übersicht möglicher Mechanismen, welche zu einer Veränderung des Widerstands in Materialien führen können und derzeit für verschiedene neuartige Speicherkonzepte genutzt und untersucht werden.	8
Abbildung 1-3: Schematische Darstellung des (links) Filament-basierten und (rechts) des Grenzflächen-basierten RRAM.....	10
Abbildung 1-4: Schematische Strom-Spannungskurven der resistiven Schaltmodi des „Bipolar Resistive Switching“ (BRS) differenziert in „counter figure-eightwise“ (cf8) und „figure-eightwise“ (f8) und des „Complementary Resistive Switching“ (CRS).	14
Abbildung 1-5: Schematische I-V-Kurven der Schaltmodi (links) „Unipolar Resistive Switching“ (URS) und (rechts) „Threshold Resistive Switching“ (TRS).....	15
Abbildung 2-1: Darstellung der Einheitszellen und zugehörigen Brillouin-Zonen aller isobar vorkommenden Kristallstrukturen von Hafniumoxid. Übernommen und bearbeitet von Referenz ⁴⁰	20
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten reaktiven Molekularstrahlepitaxie-Anlage übernommen von Buckow <i>et al.</i> ⁶⁸	26
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Kathodenzerstäubung. Ein hohes angelegtes elektrisches Feld führt zu der Beschleunigung von Elektronen in Richtung der Anode und bedingt die Ionisation von Argon, wodurch ein stationäres Plasma erzeugt werden kann. Die Argon-Ionen werden in Richtung der Kathode beschleunigt und zerstäuben diese, was zu der gleichmäßigen Abscheidung des Targetmaterials führt.	27
Abbildung 2-4: Modellhafte Visualisierung unterschiedlicher möglicher Prozesse während der Dünnschichtabscheidung.....	28
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Arten des Schichtwachstums. Links: 2-dimensionales, Lage-auf-Lage-Schichtwachstum (Frank-Van-der-Merwe-Schichtwachstum); Mitte: 3-dimensionales Inselwachstum auch bezeichnet als Vollmer-Weber-Schichtwachstum; Rechts: Kombination aus 2- und 3-dimensionalem Schichtwachstum, genannt Stranski-Krastanow-Schichtwachstum. .	30
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines RHEED-Systems. Eine Elektronenkanone emittiert Elektronen hoher Energien unter niedrigem Winkel auf die	

Probenoberfläche. Die gebeugten Elektronen werden mit Hilfe des Fluoreszenzschirms abgebildet und anschließend mit Hilfe einer Kamera aufgenommen und geben Aufschluss über verschiedene Charakteristika des Schichtwachstums.....	31
Abbildung 2-7: RHEED-Beugungsmuster für (a) eine atomar glatte Oberfläche; (b) eine Oberfläche mit Stufen, auch repräsentativ für Stufenwachstum (Schicht-auf-Schicht-Wachstum); (c) eine Oberfläche hoher Rauigkeit durch Inselwachstum.	32
Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau eines Röntgenbeugungssystems mit 4-Kreis Goniometer. In der Messung kann der Probenstisch in x-, y-, und z-Richtung verschoben, um den Winkel χ verkippt oder um den Winkel ϕ rotiert werden. Der Einfallswinkel ω , der Detektionswinkel θ kann jeweils durch Verfahren des Arms an dem die Röntgenquelle bzw. der Detektor angebracht sind, variiert werden.	34
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung von Röntgen-Polfiguren verschiedener kristallographischer Textur. (a) Polykristalliner Film mit zufälliger Textur; (b) Polykristalliner Film mit einer Textur parallel zur Oberflächennormalen, aber zufälliger Textur in der Filmebene; (c) Polykristalliner Film mit biaxialer Textur und geringer Mosaizität; (d) Einkristall. Übernommen von Referenz ⁷⁶	36
Abbildung 2-10: Exemplarische XRR-Messung mit Darstellung der darin enthaltenen Informationen über Dicht, Dicke und Rauigkeit der Dünnschichten. Übernommen von Referenz ⁷⁷	37
Abbildung 2-11: Schematische Funktionsweise ((a) und (b)) und Aufbau (c) einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Anlage. Abbildung(c) ist übernommen von Referenz ⁷⁸	38
Abbildung 2-12: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (links) und eines Rastertransmissionselektronenmikroskops (rechts) mit dargestelltem Strahlengang der Elektronen. Übernommen von Referenz ⁸¹	40
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung des eintreffenden konvergenten Strahlengangs und der unterschiedlichen Ringdetektoren.....	41
Abbildung 4-1: Röntgendiffraktogramm von Hafniumoxidschichten gewachsen mit variierendem Sauerstofffluss durch die Radikalquellen. Die Schichten wurden mit einer Hafniumrate von 0,7 Å/s, einer eingestellten RF-Power von 200 W und einer Substrattemperatur von 320°C gewachsen. Für die Hafniumoxidschichten, welche unter dem höchsten Sauerstoffgehalt abgeschieden wurde (lila) dominiert die monokline (111)-Phase. Mit reduzierten Sauerstoffbedingungen wird ein Wachstum der tetragonalen (101) und monoklinen (111) induziert, bevor ein Übergang zu	

zunächst Sauerstoff-dotierten hcp-Hafnium (0,07 sccm – braun) bis hin zu metallischem Hafnium (bei 0 sccm - rot) gezielt eingestellt werden kann.....	47
Abbildung 4-2: (a) Röntgenbeugungsmuster für die untersuchten tetragonalen (grün) und monoklinen (lila) Hafniumoxidschichten auf (001) Silizium-Substrat. (b) Übersicht der Si/TiN/Hafniumoxid/Pt-Schichtsysteme mit stöchiometrischem HfO_2 bzw. sauerstoffarmen $\text{HfO}_{1.5}$. Für Silizium, TiN und Hafniumoxid sind repräsentative TEM-Hellfeldbilder dargestellt. (c) Elektronenenergieverlustspektren für $m\text{-HfO}_2$ bzw. $t\text{-HfO}_{1.5}$, welche den Unterschied in der jeweiligen elektronischen Struktur verdeutlichen. (d) UV/Vis-Absorptionsspektren von amorphen, defizitären und stöchiometrischen Hafnium-Referenzschichten. Die optische Bandlücke verringert sich um 0,5 eV von stöchiometrischem (5,7 eV) zu defizitärem (5,2 eV) Hafniumoxid. Übernommen aus Referenz ⁸⁶	49
Abbildung 4-3: Tauc-Plots der in Abbildung 4-2 (d) dargestellten Absorptionsspektren zur Bestimmung der optischen Bandlücke. Die ermittelte Bandlücke für die defizitäre (grün) Hafniumoxidschicht beträgt demnach 5,2 eV und für die stöchiometrische (lila) 5,7 eV.	51
Abbildung 4-4: (a) Typische Strom-Spannungs-Charakteristik und Speicherzustandsschleife (Hysteron) für das verwendete Memdioden-Modell. In diesem Fall sind die Verläufe für positive und negative Spannungen unterschiedlich. (b) Ersatzschaltbild für die Stromgleichung (7). R bezeichnet den Serienwiderstand. Die Dioden werden durch den Speicherzustand der Vorrichtung angesteuert und je nach Stromrichtung wird jeweils eine Diode (D) aktiviert. Für (a) und (b) repräsentiert die grüne Kurve jeweils den Strom in negative Spannungsrichtung während gelb die positive Spannungsrichtung repräsentiert. (c) Elektrisches Ersatzschaltbild für die Memdiode. Übernommen aus Referenz ⁸⁶	54
Abbildung 4-5: Der blau gepunktete Kasten enthält die Schaltmodi, die dem stöchiometrischen HfO_2 -System zugeordnet sind, während der schwarze Kasten die des defizitären $\text{HfO}_{1.5}$ -Systems beinhaltet. Die Schemata im Zentrum (EC1, EC2 und EC3) repräsentieren die verwendeten Ersatzschaltbilder für die Simulation der entsprechenden mit Pfeilen markierten Schaltmodi. M1 und M2 stellen zwei Memdioden mit entgegengesetzter Spannungspolarität dar; Die Schaltkurven werden wie folgt benannt: (a) Counter figure-eightwise bipolar resistive switching (cf8-BRS); (b) unipolar resistive switching (URS); (c) figure-eightwise bipolar resistive switching (f8-BRS); (d) threshold resistive switching (TRS); (e) Superposition des counter figure- und figure-eightwise bipolar resistive switching (cf8+f8-BRS); (f) Complementary resistive	

switching (CRS) ist ebenfalls eine Überlagerung von f8- und cf8-BRS; (g) und (h) stellen extrahierte *I*-*V*-Kurven der einzelnen Dioden M1 und M2 dar, die, wenn sie in Reihe kombiniert geschaltet werden, das CRS von (f) ergeben. Grüne Kurven repräsentieren experimentelle Daten von bipolarer Natur und werden daher als E-Feld-unterstützt (E-field assisted) bezeichnet, während die gelben Kurven experimentelle Daten des unipolaren Schaltens darstellen und daher als Temperatur-unterstützt (temperature assisted) beschrieben werden. # gibt die angezeigte Zyklusnummer an. Die roten Kurven repräsentieren immer die simulierten Kurven des angewandten Modells. Übernommen von Referenz⁸⁶. 55

Abbildung 4-6: Simuliertes Schaltverhalten des defizitären HfO_{1.5}-Systems in positiver Spannungsrichtung für das Ersatzschaltbild EC3. (a) sinusförmig angelegte Spannung aufgetragen gegen die Zeit, von hell- zu dunkelrot nimmt die maximal angelegte Spannung zu, (b) Strom gegen die Zeit für verschieden angelegte Spannungen mit demselben Farbschema, (c) resultierende *I*-*V*-Kurve des f8 + cf8-Schaltvorgangs. Man beachte, dass (c) die Zusammensetzung von (a) und (b) ist. Durch Begrenzen der Betriebsspannung auf 1,3 V kann das CRS isoliert werden. Dabei folgt auf das Set im f8-Modus (M2 - Pt|HfO_{1.5}) der Reset im cf8-BRS (M1 - TiN|HfO_{1.5}). Durch weiteres Erhöhen der Betriebsspannung wird der Reset des cf8-BRS weitergetrieben, wodurch die Speicherzelle zunehmend in einen HRS mit höheren Widerstandslevel übergeht. Übernommen von Referenz⁸⁶. 58

Abbildung 4-7: (a) Strom- und (b) Spannungs-Zeit-Verlauf innerhalb eines Schaltzyklus des CRS-Modus (wie in Abbildung 4-5 (f) dargestellt). (a) Die grüne Kurve ist der experimentelle Stromverlauf, während die rote Kurve den simulierten Strom durch beide Memdioden darstellt. (b) Die schwarze Kurve zeigt das angelegte Spannungsprogramm ab 0 V in Richtung -1,2 V, gefolgt von einem linearen Spannungsanstieg auf + 1,2 V und zurück zu 0 V. Die cyanfarbige und blaue Kurve sind die entsprechenden Spannungsabfälle an den einzelnen TiN|HfO_x (M1) und Pt|HfO_x (M2) -Grenzflächen (Memdioden). Übernommen von Referenz⁸⁶. 62

Abbildung 4-8: (a) Röntgenbeugungsmuster für die unter unterschiedlichen Oxidationsbedingungen gewachsenen YO_x-Schichten. Der Sauerstofffluss durch die rf-Quellen wurde beim Wachstum zwischen 0,1 und 1,0 sccm variiert. (b) und (c) zeigen Tauc-Plots von UV/Vis-Transmissionsmessungen für die Yttriumoxidschichten, die bei den niedrigsten (0,1 sccm) bzw. höchsten (1,0 sccm) Oxidationsbedingungen gewachsen wurden. (d) Übersicht der direkten und indirekten Bandlücke der Yttriumoxidschichten für unterschiedliche Oxidationsbedingungen. Die Linien dienen nur als Orientierungshilfe für den Leser. (e) Aufnahme der fünf verschiedenen

Yttriumoxidschichten. Für die drei höchsten Oxidationsbedingungen sind die Filme transparent. Bei weiterer Reduktion der Oxidationsbedingung nimmt die Graustufe der Schichten zu und die Transparenz ab. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	68
Abbildung 4-9 Röntgenreflexionsmuster (XRR) für die bei unterschiedlichen Oxidationsbedingungen gewachsenen YO _x -Schichten (0,1 bis 1,0 sccm). Die ungedämpften Oszillationen bis zu 8° deuten auf eine glatte Grenzfläche und Oberfläche der Yttriumoxidschichten hin. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	69
Abbildung 4-10: Röntgenbeugungsmuster für die auf ihr resistives Schaltverhalten hin untersuchten Speicherzellen. Die Yttriumoxidschichten wurden mit den zuvor beschriebenen Wachstums- und Oxidationsbedingungen auf (100)-orientiertem Silizium-Substrat/Cu:Al/TiN abgeschieden. Die Wachstumsbedingungen der Yttriumoxidschichten sind die gleichen wie für die zuvor diskutierten Schichten auf c-cut Saphir. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	70
Abbildung 4-11: Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Auswertung der (a) Y3d- und (b) O1s-Spektren der auf Si(100)/Al/TiN gewachsenen Yttriumoxidschichten. (c) Y3d- und (d) O1s-Spektren der Yttriumoxidschicht, welche mit 1,0 sccm Sauerstofffluss abgeschieden wurde. (e) Y3d- und (f) O1s-Spektren mit zugehörigen Fits für die mit 0,1 sccm Sauerstofffluss gewachsene Yttriumoxidschicht. Die blauen Flächen geben Rückschluss auf den metallischen Anteil an Yttrium. Für eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten müssen zwei unterschiedliche Beiträge (hier mit (i) und (ii) bezeichnet) von 5/2 und 3/2 angenommen werden. Die O1s zeigen ebenfalls zwei unterschiedliche Peaks (i) und (ii). Es wurde festgestellt, dass das Verhältnis der Flächen von (ii) und (i) für die O1s- und Y3d-Spektren innerhalb jeder Yttriumoxidschicht vergleichbar ist. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	72
Abbildung 4-12: Valenzbandenspektren für die bei verschiedenen Oxidationsbedingungen gewachsenen Yttriumoxidschichten. Für den am wenigsten oxidierten Film (0,1 sccm) sind elektronische Zustände in der Bandlücke erkennbar. Die Spektren wurden auf das Ferminiveau ausgerichtet, das den elektronischen Zuständen in der Bandlücke der am wenigsten oxidierten Yttriumoxidschicht entspricht. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹ ..	73
Abbildung 4-13: Zusammengefasste Auswertungsergebnisse der in Abbildung 4-11 und Abbildung 5-1 dargestellten XPS-Messungen. Das Verhältnis von Yttrium zu Sauerstoff nimmt mit zunehmender Oxidationsbedingung von 45:55 auf 40:60 ab. Gleichzeitig verringert sich der Metallanteil des Yttriums von 12% (für 0,1 sccm) auf etwa 0% (für 1,0 sccm). Das Verhältnis der Peaks, die (i) und (ii) darstellen, nimmt mit	

zunehmendem Sauerstoffgehalt zu. Es ist zu beachten, dass die Linien im Diagramm nur als Hilfe für das Auge dienen. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	75
Abbildung 4-14: (a) Box-Plots zur Darstellung der Verteilung der Formierspannungen der Yttriumoxidschichten mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Für jede Oxidationsbedingung wurden 50 Geräte evaluiert. Der Trend zeigt, dass die Manipulation des Sauerstoffgehalts genutzt werden kann, um die Formierspannung stark zu reduzieren. (b) Box-Plots des, für den Formierschritt nötigen, elektrischen Feldes. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dicken der Yttriumoxidschichten verstärkt sich der Trend der Verringerung der nötigen Formierspannung mit abnehmendem Sauerstoffgehalt. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	77
Abbildung 4-15: I-V-Kurven des bipolaren Schaltverhaltens von auf Yttriumoxid-basierenden resistiven Speicherzellen, die mit variierendem Sauerstofffluss von b (1,0 sccm), d (0,5 sccm), f (0,3 sccm), h (0,2 sccm), j (0,1 sccm) abgeschieden wurden. Während der Set-Vorgang in negativer Spannungsrichtung erfolgt, läuft der Reset-Vorgang in positiver Spannungsrichtung ab (angelegte Spannung an der Platin-Elektrode). Mit abnehmenden Oxidationsbedingungen zeigen sowohl der Set- als auch der Reset-Prozess mehr intermediäre, teilweise quantisierte Leitungsniveaus, bis schließlich ein graduelles Schaltverhalten auftritt. Die quantisierten Leitungszustände werden durch die Normierung auf die Quantenleitfähigkeit (G_0) deutlich, wie für die verschiedenen Sauerstoffbedingungen dargestellt: (a) (1,0 sccm), (c) (0,5 sccm). (e) (0,3 sccm), (g) (0,2 sccm), (i) (0,1 sccm). Mit abnehmendem Sauerstofffluss nehmen außerdem die eingestellten Operationsspannungen und der HRS-Widerstand ab. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	80
Abbildung 4-16: Box-Plots der benötigten (a) Reset- und (b) Set-Spannungen für alle untersuchten Speicherzellen. Die Reduzierung des Sauerstoffgehalts führt zu einer Abnahme der benötigten Set-Spannungen, während das Einsetzen des Reset-Vorgangs leicht erhöht wird. Die Abnahme der Set-Spannungen zeigt einen vorteilhaften Effekt auf die Anzahl der quantisierten Leitungsschritte, wie aus dem Unterschied der Histogramme der am stärksten oxidierten ((c) 1,0 sccm) gegenüber der am wenigsten oxidierten ((d) 0,1 sccm) Schichten deutlich wird. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	81
Abbildung 4-17: (a) Auftragung jedes 10ten Set-Vorgangs der bei 0,1 sccm gewachsenen Yttriumoxidschicht aus Abbildung 4-15 (j). Die hinzugefügten quantisierten Leitungsniveaus zeigen eine gute Übereinstimmung mit in den Set-Vorgängen durchlaufenen intermediären Widerstandsniveaus. (b) Histogramm der Leitfähigkeit	

normalisiert auf G_0 der dargestellten Zyklen. Es ergeben sich deutliche Peaks bei Integer und Halb-Integer Werten von G_0 . Dies weist auf eine Quantisierung der Leitfähigkeit der auf Filamenten-basierenden nichtflüchtigen Speicherzellen hin. Teilweise übernommen von Referenz¹⁰⁹ 83

Abbildung 4-18: Visualisierung des Einflusses der Sauerstoffmanipulation auf das Schaltverhalten. (a) Stöchiometrische (unter hohen Oxidationsbedingungen gewachsene) Schichten benötigen hohe Formier- und Set-Spannungen, da zur Filamentbildung neue Sauerstoffdefekte generiert werden müssen. Dies führt zu erhöhten Operationsspannungen und dadurch zu erhöhten Effekten durch Joulesche Wärme. Dadurch nehmen Temperatur-aktivierte Parameter wie Fick-Diffusion und Thermophorese Einfluss auf den Schaltprozess und führen zu dem beobachteten abrupten Schaltvorgang (1,0 sccm). (b) Für die Sauerstoff-defizitären Schichten (bspw. 0,1 sccm) herrscht bereits eine erhöhte Defektdichte vor dem Formierungsprozess vor. Dies führt zu einer energetisch begünstigten Formierung des leitfähigen Filaments, da die Defektbildung und -bewegung im Anionengitter durch die erhöhte Defektdichte begünstigt wird. Dadurch werden niedrige Operationsspannungen, speziell Formier- und Set-Spannungen, im Schaltprozess benötigt. Dies verringert wiederum Strom- und Spannungsüberhöhungen und Joulesche Wärme, sowie damit verbundene Kräfte, weshalb das Schaltverhalten hauptsächlich durch das angelegte Feld bestimmt wird. Dies verbessert die Kontrolle über den Schaltprozess und verringert das abrupte und fördert das graduelle Schaltverhalten mit einer erhöhten Ansteuerbarkeit quantisierter intermediärer Widerstandsniveaus. Übernommen von Referenz¹⁰⁹ 85

Abbildung 4-19: Röntgenbeugungsmuster des untersuchten Schichtsystems Si/TiN/ Y_2O_3 (0,5 sccm Sauerstofffluss). Es zeigt sich eine Kombination aus kubischer (222), (400) und monokliner (402) Phase von Yttriumoxid und eine Kombination aus (111) und (200) orientiertem TiN. 87

Abbildung 4-20: (a) Hell-Feld Rasterelektronentransmissions-mikroskopie-Bild (BF-STEM), das die untersuchte Schichtkombination aus Si/TiN/ Y_2O_3 /Pt zeigt; (b) High-Angle Angular Dark Field Rasterelektronentransmissionsmikroskopie-Aufnahme (HAADF-STEM) der polykristallinen Y_2O_3 -Schicht, die Korngröße stimmt mit der Schichtdicke überein, sodass einzelne Körner TE und BE miteinander verbinden; (c) hochauflösendes HAADF-STEM-Bild eines einzelnen Y_2O_3 -Korns (Quelle in (b) markiert), Wien-gefiltert; (d) QSTEM-Simulation entlang (010), (101) nach oben in Richtung der Wachstumsrichtung. Übernommen von Referenz¹¹⁸ 88

Abbildung 4-21: (a) Bipolares resistives Schaltverhalten des untersuchten, auf Yttriumoxid-basierenden Systems mit dargestelltem Formierschritt (in grau); (b) empirische kumulative Wahrscheinlichkeitsverteilungen des (links) gemessenen Widerstands in HRS und LRS und der (rechts) benötigten Set- und Reset-Spannungen der 800 DC-Zyklen; (c) Evolution der Widerstandsniveaus des HRS und LRS für mehr als 800 gemessene Zyklen mit einem durchschnittlichen und einem minimalen On/Off-Verhältnisses von 640 bzw. 80; (d) Ohmsches und (h) Schottky-Leitungsverhalten von LRS bzw. HRS. Übernommen von Referenz ¹¹⁸	90
Abbildung 4-22: (a) unipolares resistives Schaltverhalten über 200 gemessene DC-Zyklen (grau: Formierschritt); (b) empirische kumulative Wahrscheinlichkeitsverteilungen der (links) gemessenen HRS- und LRS-Widerstände und (rechts) der Set- und Reset-Spannungen im URS; (c) Endurance-Plot des unipolaren Schaltvorgangs; I - V -Kurven für die Speicherzelle in (d) LRS und (e) HRS, die durch Ohmsches ($m=0,96$) bzw. Schottky-Verhalten ($m=1,96$) dominiert werden; (f) Koexistenz von URS und TRS in derselben Speicherzelle; (g) TRS unterbricht das unipolare Zyklieren, welches sich anschließend wieder erholt. Übernommen von Referenz ¹¹⁸	93
Abbildung 4-23: Messung der Langzeiterhaltung der geschriebenen Informationen von Yttriumoxid-basierten Speicherzellen für bipolares (a) und unipolares (b) resistives Schalten bei erhöhten Temperaturen von 85°C. Es wurden für jedes Schaltverhalten jeweils zwei Speicherzellen in den HRS und LRS versetzt und die gespeicherte Information nach Temperaturbehandlung in logarithmischen Zeitintervallen gelesen und überprüft. Die 10 Jahre-Extrapolation verspricht dabei eine gute Erhaltung der gespeicherten Informationen. Der Unterschied im HRS-Widerstand im BRS (blaue und cyanfarbige Datenpunkte) ergibt sich durch eine erhöhte Zyklierung der Speicherzelle „device 2“, um zu überprüfen ob die Konditionierung der Zellen einen Einfluss auf die Nichtflüchtigkeit der geschriebenen Informationen ausübt. Übernommen von Referenz ¹¹⁸	95
Abbildung 4-24: Verdeutlichung des graduellen Schaltverhaltens in Set und Reset. (a) Ansteuerung verschiedener intermediärer Widerstandslevel durch Variation der Reset-Spannung von 1,3 bis 2,5 V bei konstanter Set-Spannung. (b) durch die lineare Auftragung des Stromlevels wird das ebenfalls graduelle Schalten im Set-Vorgang deutlich. (c) So können mittels der schrittweisen Zunahme der Set-Spannung ebenfalls eine Vielzahl intermediärer Widerstandsniveaus angesteuert werden (gefolgt von einem Reset-Vorgang). (d) Die schrittweise Steigerung der Set-Spannung gefolgt von jeweils einem Reset-Vorgang mit konstanter Spannung verdeutlicht, dass ebenfalls im Set-	

Vorgang verschiedenen reproduzierbare Widerstandniveaus angesteuert werden können. Teilweise übernommen aus Referenz ¹¹⁸	98
Abbildung 4-25: Pulsmessung der Yttriumoxd-basierten Speicherzellen. (a) Set-Vorgang mittels Spannungspulsen konstanter Amplitude (-1,6 V) und variierender Pulslänge im Bereich von 20 bis 40 ns. (b) Reset-Vorgang mittels Spannungspulsen konstanter Amplitude (+2,8 V) und variierender Pulslänge im Bereich von 20 bis 105 ns. (c) Fünf aufeinanderfolgende Zyklen aus Set und Reset mittels Spannungspulsen konstanter Pulsbreite, Spannungsamplitude und Pulszahl (50 Pulse im Reset („depression“) und 40 Impulse im Set („potentiation“)). Dabei ergibt sich ein On/Off-Ratio von etwa 5. Übernommen von Referenz ¹¹⁸	99
Abbildung 4-26: Strukturelle Analyse der untersuchten Schichtkombination c-cut $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{TiN} \text{HfO}_2 \text{Pt}$ mit unterschiedlich dicker TiN Elektrode (300 nm und 45 nm). (a) θ -2 θ -Beugungsmuster und (b) XRR-Aufnahmen mit zugehörigen Fits der TiN- und Hafniumoxidschichten. (c) BF-STEM-Aufnahme der Probe mit 300 nm dicker BE. (d)-(f) RHEED-Aufnahmen des Wachstums der(d) Hafniumoxidschicht, (e) der Titannitridschicht und (f) des Al_2O_3 -Substrats. Übernommen von Referenz ¹⁶²	107
Abbildung 4-27: Polfigur- und ACOM-Daten des untersuchten $\text{TiN} \text{HfO}_2 \text{Pt}$ -Systems. (a) und (b) Polfigur der TiN {111}- und <i>m</i> -HfO ₂ {111}-Gitterebenen mittels Röntgenbeugung über der gesamten Probenfläche. (c) und (d) lokale Polfigur derselben Gitterebenen für TiN und <i>m</i> -HfO ₂ mittels Elektronenbeugung an einer TEM-Lamelle. (e) TEM-Aufnahme der untersuchten Schichtkombination $\text{TiN} \text{HfO}_2 \text{Pt}$. (f) Lokale Indizierung der Kristallorientierungen mittels ACOM der in (e) dargestellten Schichtumgebung. Übernommen aus Referenz ¹⁶²	109
Abbildung 4-28: High-Angle Angular Dark Field (HAADF) Analyse des untersuchten Schichtsystems. (a) HAADF-STEM-Aufnahme der untersuchten Schicht mit einer repräsentativen Korngrenze zwischen einem (110)- (Korn 1) und einem (101) orientierten (Korn 2) Hafniumoxidkorn. Die Korngrenze und ihr Verlauf ist durch die rote Box und die gestrichelte Linie markiert. (b) Inverse Fast Fourier Transformation (IFFT) der d_{001} and d_{111} -gefilterten FFT der Körner 1 and 2. Die unterbrochenen (001)/(111) Gitterebenen für die angrenzenden Körner sowie die Punkte des Coincident Site Lattice sind identifiziert und markiert. (c) HAADF-STEM-Aufnahme des in (b) markierten Bereichs mit simuliertem Dichtefunktionaltheorie Modell für die dargestellte Korngrenzenumgebung. Zu Korn 1 zugehörige Hafniumionen sind lila koloriert, zu Korn 2 zugehörige Hafniumionen sind grün koloriert. Übernommen von Referenz ¹⁶²	111

Abbildung 4-29: Für DFT-Simulationen verwendete Superzelle zur Modellierung der Grenzfläche / Korngrenzenumgebung zweier monokliner Hafniumoxidkörner mit (112) und (121) terminierten Gitterebenen. Die Hafniumionen zugehörig zu Korn 1 sind lila dargestellt während die zu Korn 2 zugehörigen grün abgebildet sind. Sauerstoffionen sind in rot dargestellt. Eine Lücke von 10 Å wurde eingefügt, um einer Interaktion der beiden freien Oberflächen vorzubeugen. Übernommen von Referenz¹⁶². 113

Abbildung 4-30: VESTA-Modell der in Abbildung 4-28 dargestellten Korngrenze in monoklinem Hafniumoxid. Der Betrachtungswinkel ist hierbei die Normale zu der Korngrenzengrenzfläche. Die Abstände der Moiré-Ränder sind dabei durch die gestrichelte blaue Linie markiert. Hierbei ergibt sich ein periodischer Abstand von 27 Å. Dieser Abstand dient zur Bestimmung der CSL-Einheitszelle, welche in grün unterlegt ist. Die kleinste mögliche Einheitszelle der Grenzfläche ist in rot markiert. Der periodische Gitterabstand in Wachstumsrichtung der Hafniumoxidschicht kann ebenfalls anhand des Modells bestimmt werden und beträgt 9,45 Å. Übernommen von Referenz¹⁶². 114

Abbildung 4-31: Empirische kumulative Verteilungsfunktionen der gemessenen Formierspannungen. Es werden Speicherzellen mit den präsentierten manipulierten Korngrenzen (grün – 88 Speicherzellen) mit Speicherzellen basierend auf amorphen (blau – 61 Speicherzellen) und polykristallinen Hafniumoxidschichten niedriger Textur (rot – 58 Speicherzellen) verglichen. Bei der Abscheidung der Hafniumoxidschichten wurde jeweils nur die Substrattemperatur während der Deposition variiert. Amorphe Schichten wurden bei Raumtemperatur, polykristalline bei 320°C und Hafniumoxidschichten mit designten Korngrenzen bei 525°C gewachsen. Die Speicher mit manipulierten Korngrenzen sind quasi formierfrei (~2 V) und zeigen eine enge Verteilung der gemessenen Spannungen. Die amorphen Schichten zeigen die höchsten Formierspannungen, gefolgt von den polykristallinen Schichten. Hier ist zu erwähnen, dass bereits die polykristallinen Schichten aufgrund des Wachstums mittels Molekularstrahlepitaxie einen gewissen Grad an Texturierung aufweisen. Die Verteilung der Formierspannungen für das amorphe und polykristalline System ist bedeutend breiter als für das präsentierte System mit designten Korngrenzen. Übernommen von Referenz¹⁶² und bearbeitet. 116

Abbildung 4-32: Elektrische Charakterisierung der TiN|HfO₂|Pt-Speicherzellen. (a) Bipolares resistives Schaltverhalten jedes 100sten Zyklus für insgesamt 1000 Zyklen – der initiale Formierschritt ist in grün dargestellt. (b) Widerstandslevel der HRS und LRS für die 1000 BRS-Zyklen. (c) empirische kumulative Verteilungsfunktion der Set- (lila) und

Reset-Spannungen (schwarz) der 1000 BRS-Zyklen sowie der Formierspannung (oliv) aller 88 getesteten Speicherzellen. (d) Test der Erhaltung der gespeicherten Informationen bei erhöhten Temperaturen von 85°C für unterschiedliche Zeitskalen. (e) Unipolares Set- (lila) und Reset-Verhalten (schwarz) der planaren Speicherzellen im Vergleich zu dem Verhalten der kontaktierten und präparierten TEM-Lamelle mit Serienwiderstand durch die Kontaktierung on-chip (grün) und nach Abzug des bestimmten Reihenwiderstands in Höhe von $\sim 420 \Omega$ (blau). (f) Widerstandslevel der HRS und LRS für 100 URS-Zyklen der planaren Speicherzellen. Übernommen von Referenz ¹⁶² .	118
Abbildung 4-33: Analyse des Leitungsmechanismus Korngrenzen-manipulierter Speicherzellen im (oben) Set- und (unten) Reset-Prozess. Dabei wird mit Hilfe der blauen gestrichelten Linien die unterschiedlichen Steigungen, welche die I - V -Kennlinien im Schaltprozess durchlaufen, verdeutlicht. Die lineare Abhängigkeit des Stroms von der Spannung im niedrigen Spannungsbereich ($I \sim V$) in Kombination mit der exponentiellen Abhängigkeit im höheren Spannungsbereich ($I \sim V^x$, mit $1,5 < x < 2$) deutet dabei auf raumladungsbegrenzten Stromtransport (Space Charge Limited Current) hin. ¹⁷⁶ Übernommen von Referenz ¹⁶² .	120
Abbildung 4-34: Exemplarische Darstellung des Schaltverhaltens im Set- und Reset-Prozesses der untersuchten Testvehikel. Ein exemplarischer Elektroformierschritt einer Speicherzelle ist im rechten Unterbild dargestellt. Set und Formier-Schritt der Zellen werden unter Anlegung einer negativen Spannung auf der TE durchgeführt, während der Reset in positiver Spannungsrichtung erfolgt. Das linke Unterbild gibt einen Überblick über die Schichtreihenfolge der untersuchten Speicher. Übernommen von Referenz ¹⁹⁶ .	130
Abbildung 4-35: (a) Röntgendiffraktogramm der unterschiedlich bestrahlten Proben. Die begrenzte Anzahl an Reflexpositionen suggeriert ein texturiertes Wachstum der Hafniumoxidschicht auf der TiN Elektrode. Neben monoklinen Anteilen sind auch Anteile der tetragonalen Phase induzierbar, welche auf ein substöchiometrisches Wachstum der Hafniumoxidschicht schließen lassen. (b) Sekundärelektronenmikroskop-Aufnahmen einer unbestrahlten und einer bestrahlten (7×10^{11} Ionen/cm ²) Probe ohne topographisch erkennbare Unterschiede. Übernommen von Referenz ¹⁹⁶ .	131
Abbildung 4-36: Die Graphen (a) und (b) zeigen die Anzahl an untersuchten Speichern in ihren unterschiedlichen Widerstandszuständen vor und nach der Bestrahlung mit Schwerionen ((a): 1×10^{10} Ionen/cm ² und (b): 7×10^{11} Ionen/cm ²). Die Graphen (c) und (d)	

zeigen die Verteilung der Formier- und ersten Reset-Spannung der verschieden bestrahlten Proben, wobei die Linien die jeweilige angenommene Gauß-Verteilung darstellen. Übernommen von Referenz ¹⁹⁶	133
Abbildung 4-37: Auftragung der Formierspannung in Abhängigkeit des pristinen Widerstands der unformierten Speicherzellen. Ein erhöhter pristiner Widerstand korreliert mit einer Erhöhung der nötigen Formierspannung.....	135
Abbildung 4-38: Einfluss von Schwerionenbestrahlung hoher Fluenz (7×10^{11} und 1×10^{12} Ionen/cm ²) auf die Erhaltung der geschriebenen Informationen. Unter 352 getesteten Speichern konnte nur ein Upset detektiert werden. Ansonsten zeigt sich ein Trend, dass Speicher im HRS mit Bestrahlung zu höheren Widerständen verschoben werden, während Speicher im LRS zu niedrigeren Widerstandsleveln verschoben werden. (a) zeigt die Verteilung von 177 getesteten Zellen in ihren Widerstandszuständen vor und nach der Bestrahlung mit 7×10^{11} Ionen/cm ² . (b) ist die Darstellung von (a) in Form einer kumulativen Wahrscheinlichkeitsverteilung. (c) zeigt die kumulative Wahrscheinlichkeit der Widerstände der untersuchten Speicherzellen vor und nach der Bestrahlung mit einer Fluenz von 1×10^{12} Ionen/cm ² . Trotz der höheren Fluenz ist kein Upset innerhalb der untersuchten Speicherzellen zu verzeichnen. Vor ihrer Formierung wurden diese Speicherzellen bereits einer Bestrahlung mit einer Fluenz von 10^{10} Ionen/cm ² ausgesetzt. Teilweise übernommen von Referenz ¹⁹⁶ . ..	136
Abbildung 5-1: Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Auswertung der auf Si(100)/Al/TiN gewachsenen Yttriumoxidschichten. Y3d-Spektren für die Filme, die bei (a) 0,1 sccm, (c) 0,2 sccm, (e) 0,3 sccm, (g) 0,5 sccm und (i) 1,0 sccm abgeschieden wurden. O1s-Spektren für die Filme, die bei (b) 0,1 sccm, (d) 0,2 sccm, (f) 0,3 sccm, (h) 0,5 sccm und (j) 1,0 sccm abgeschieden wurden. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	VIII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Vergleich konventioneller und einer Auswahl neuartiger Speichertechnologien. Übernommen von Referenz ²⁴ , wobei ein Teil der Kennwerte aus den Referenzen ^{25,26} stammen.	10
Tabelle 4-1: Wachstumsparameter der untersuchten Yttriumoxidschichten.	67
Tabelle 4-2: Übersichtstabelle der Wachstumsparameter und charakteristischen Werte der untersuchten Yttriumoxidschichten. Übernommen von Referenz ¹⁰⁹	76
Tabelle 4-3: Wachstumsparameter von TiN und Hafniumoxid.	106
Tabelle 4-4: Liste der durch DFT berechneter Gitterparameter für monoklines Hafniumoxid, mit Vergleich zu experimentell ermittelten Werten. ¹⁶⁶ Übernommen von Referenz ¹⁶²	113

Literaturverzeichnis

- ¹ R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- ² H.-S.P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F.T. Chen, and M.-J. Tsai, *Proc. IEEE* **100**, 1951 (2012).
- ³ K. Kamiya, M.Y. Yang, T. Nagata, S.-G. Park, B. Magyari-Köpe, T. Chikyow, K. Yamada, M. Niwa, Y. Nishi, and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **87**, 155201 (2013).
- ⁴ Z. Zhang, Y. Wu, H.-P. Wong, and S.S. Wong, *IEEE Electron Device Lett.* **34**, 1005 (2013).
- ⁵ C.S. Hwang, *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1400056 (2015).
- ⁶ J.J. Yang, D.B. Strukov, and D.R. Stewart, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 13 (2013).
- ⁷ H.-S.P. Wong and S. Salahuddin, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 191 (2015).
- ⁸ A.C. Torrezan, J.P. Strachan, G. Medeiros-Ribeiro, and R.S. Williams, *Nanotechnology* **22**, 485203 (2011).
- ⁹ C.H. Cheng, C.Y. Tsai, A. Chin, and F.S. Yeh, in *2010 Int. Electron Devices Meet.* (2010), pp. 19.4.1-19.4.4.
- ¹⁰ B. Govoreanu, G.S. Kar, Y. Chen, V. Paraschiv, S. Kubicek, A. Fantini, I.P. Radu, L. Goux, S. Clima, R. Degraeve, N. Jossart, O. Richard, T. Vandeweyer, K. Seo, P. Hendrickx, G. Pourtois, H. Bender, L. Altimime, D.J. Wouters, J.A. Kittl, and M. Jurczak, in *2011 Int. Electron Devices Meet.* (2011), pp. 31.6.1-31.6.4.
- ¹¹ D. Ielmini and H.-S.P. Wong, *Nat. Electron.* **1**, 333 (2018).
- ¹² J. Borghetti, G.S. Snider, P.J. Kuekes, J.J. Yang, D.R. Stewart, and R.S. Williams, *Nature* **464**, 873 (2010).
- ¹³ S. Balatti, S. Ambrogio, Z. Wang, and D. Ielmini, *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst.* **5**, 214 (2015).
- ¹⁴ S.J. Martin, P.D. Grimwood, and R.G.M. Morris, *Annu. Rev. Neurosci.* **23**, 649 (2000).
- ¹⁵ D.A. Pomerleau, *Neural Comput.* **3**, 88 (1991).
- ¹⁶ S. Lawrence, C.L. Giles, Ah Chung Tsoi, and A.D. Back, *IEEE Trans. Neural Netw.* **8**, 98 (1997).
- ¹⁷ I. Lopez-Moreno, J. Gonzalez-Dominguez, O. Plchot, D. Martinez, J. Gonzalez-Rodriguez, and P. Moreno, in *2014 IEEE Int. Conf. Acoust. Speech Signal Process. ICASSP* (2014), pp. 5337–5341.
- ¹⁸ S. Yu, Z. Li, P.-Y. Chen, H. Wu, B. Gao, D. Wang, W. Wu, and H. Qian, in *2016 IEEE Int. Electron Devices Meet. IEDM* (2016), pp. 16.2.1-16.2.4.
- ¹⁹ V. Milo, C. Zambelli, P. Olivo, E. Pérez, M. K. Mahadevaiah, O. G. Ossorio, Ch. Wenger, and D. Ielmini, *APL Mater.* **7**, 081120 (2019).
- ²⁰ M. Ziegler, Ch. Wenger, E. Chicca, and H. Kohlstedt, *J. Appl. Phys.* **124**, 152003 (2018).
- ²¹ S. Ambrogio, S. Balatti, V. Milo, R. Carboni, Z.-Q. Wang, A. Calderoni, N. Ramaswamy, and D. Ielmini, *IEEE Trans. Electron Devices* **63**, 1508 (2016).
- ²² S. Gerardin, M. Bagatin, A. Paccagnella, K. Grürmann, F. Gliem, T.R. Oldham, F. Irom, and D.N. Nguyen, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **60**, 1953 (2013).
- ²³ D.S. Jeong, R. Thomas, R.S. Katiyar, J.F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, and C.S. Hwang, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 076502 (2012).
- ²⁴ C. Hermes, M. Wimmer, S. Menzel, K. Fleck, G. Bruns, M. Salinga, U. Bottger, R. Bruchhaus, T. Schmitz-Kempen, M. Wuttig, and R. Waser, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 1116 (2011).
- ²⁵ J.J. Yang, M.-X. Zhang, J.P. Strachan, F. Miao, M.D. Pickett, R.D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro, and R.S. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 232102 (2010).
- ²⁶ A. Sawa, *Mater. Today* **11**, 28 (2008).
- ²⁷ G. Niu, P. Calka, P. Huang, S.U. Sharath, S. Petzold, A. Gloskovskii, K. Fröhlich, Y. Zhao, J. Kang, M.A. Schubert, F. Bärwolf, W. Ren, Z.-G. Ye, E. Perez, C. Wenger, L. Alff, and T. Schroeder, *Mater. Res. Lett.* **7**, 117 (2019).

- ²⁸ J.S. Lee, S. Lee, and T.W. Noh, Appl. Phys. Rev. **2**, 031303 (2015).
- ²⁹ E. Linn, R. Rosezin, C. Kügeler, and R. Waser, Nat. Mater. **9**, 403 (2010).
- ³⁰ D.J. Wouters, L. Zhang, A. Fantini, R. Degraeve, L. Goux, Y.Y. Chen, B. Govoreanu, G.S. Kar, G.V. Groeseneken, and M. Jurczak, IEEE Electron Device Lett. **33**, 1186 (2012).
- ³¹ M. Son, J. Lee, J. Park, J. Shin, G. Choi, S. Jung, W. Lee, S. Kim, S. Park, and H. Hwang, IEEE Electron Device Lett. **32**, 1579 (2011).
- ³² X. Liu, S. Md. Sadaf, M. Son, J. Park, J. Shin, W. Lee, K. Seo, D. Lee, and H. Hwang, IEEE Electron Device Lett. **33**, 236 (2012).
- ³³ G.W. Burr, R.S. Shenoy, K. Virwani, P. Narayanan, A. Padilla, B. Kurdi, and H. Hwang, J. Vac. Sci. Technol. B **32**, 040802 (2014).
- ³⁴ M. Balog, M. Schieber, S. Patai, and M. Michman, J. Cryst. Growth **17**, 298 (1972).
- ³⁵ M. Balog, M. Schieber, M. Michman, and S. Patai, Thin Solid Films **41**, 247 (1977).
- ³⁶ J. Wang, H.P. Li, and R. Stevens, J. Mater. Sci. **27**, 5397 (1992).
- ³⁷ "Intel's Fundamental Advance in Transistor Design Extends Moore's Law", <https://www.intel.com/pressroom/archive/releases/2007/20071111comp.htm> (31.10.2019)
- ³⁸ J.E. Lowther, J.K. Dewhurst, J.M. Leger, and J. Haines, Phys. Rev. B **60**, 14485 (1999).
- ³⁹ T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, S.B. Erenburg, A.M. Badalyan, H. Wong, and C.W. Kim, J. Appl. Phys. **101**, 053704 (2007).
- ⁴⁰ L.-G. Liu, J. Phys. Chem. Solids **41**, 331 (1980).
- ⁴¹ A. Jayaraman, S.Y. Wang, S.K. Sharma, and L.C. Ming, Phys. Rev. B **48**, 9205 (1993).
- ⁴² T.S. Böske, J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder, and U. Böttger, Appl. Phys. Lett. **99**, 102903 (2011).
- ⁴³ X. Sang, E.D. Grimley, T. Schenk, U. Schroeder, and J.M. LeBeau, Appl. Phys. Lett. **106**, 162905 (2015).
- ⁴⁴ S.P. Muraka, M. Eizenberg, and A.K. Sinha, *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies* (Elsevier, 2003).
- ⁴⁵ C. Chaneliere, J.L. Autran, R.A.B. Devine, and B. Balland, Mater. Sci. Eng. R Rep. **22**, 269 (1998).
- ⁴⁶ S. Ezhilvalavan and T.Y. Tseng, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **10**, 9 (1999).
- ⁴⁷ I.E. Grey, W.G. Mumme, and R.S. Roth, J. Solid State Chem. **178**, 3308 (2005).
- ⁴⁸ K. Lehovec, J. Common Met. **7**, 397 (1964).
- ⁴⁹ X.Q. Liu, X.D. Han, Z. Zhang, L.F. Ji, and Y.J. Jiang, Acta Mater. **55**, 2385 (2007).
- ⁵⁰ C. Askeljung, B.-O. Marinder, and M. Sundberg, J. Solid State Chem. **176**, 250 (2003).
- ⁵¹ K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, O. Kohan, T. Uustare, and V. Sammelselg, Thin Solid Films **260**, 135 (1995).
- ⁵² P.A. Murawala, M. Sawai, T. Tatsuta, O. Tsuji, S. Fujita, and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 368 (1993).
- ⁵³ R.M. Fleming, D.V. Lang, C.D.W. Jones, M.L. Steigerwald, D.W. Murphy, G.B. Alers, Y.-H. Wong, R.B. van Dover, J.R. Kwo, and A.M. Sergent, J. Appl. Phys. **88**, 850 (2000).
- ⁵⁴ "Panasonic and United Microelectronics Corporation Agreed to Develop Mass Production Process for Next Generation ReRAM", <https://www.businesswire.com/news/home/20170206005452/en/Panasonic-United-Microelectronics-Corporation-Agreed-Develop-Mass> (31.10.2019).
- ⁵⁵ C. Pi, Y. Ren, Z.Q. Liu, and W.K. Chim, Electrochem. Solid-State Lett. **15**, G5 (2011).
- ⁵⁶ R.K. Sharma, A. Kumar, and J.M. Anthony, JOM **53**, 53 (2001).
- ⁵⁷ L. Marsella and V. Fiorentini, Phys. Rev. B **69**, 172103 (2004).
- ⁵⁸ P. de Rouffignac, J.-S. Park, and R.G. Gordon, Chem. Mater. **17**, 4808 (2005).
- ⁵⁹ R.M. Wallace and G. Wilk, MRS Bull. **27**, 186 (2002).
- ⁶⁰ D.R. Lide, Taylor Francis Boca Raton **2005**, 26 (2004).
- ⁶¹ "Platin (Pt) — Periodensystem der Elemente (PSE)", http://www.periodensystem.info/elemente/platin/?cc_yes=1&cc_time=1500536276 (31.10.2019).
- ⁶² V. Talyansky, S. Choopun, M.J. Downes, R.P. Sharma, T. Venkatesan, Y.X. Li, L.G. Salamanca-Riba, M.C. Wood, R.T. Lareau, and K.A. Jones, J. Mater. Res. **14**, 3298 (1999).

- ⁶³ A.E. Kaloyeros and E. Eisenbraun, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 363 (2000).
- ⁶⁴ S.R. Bradley, K.P. McKenna, and A.L. Shluger, *Microelectron. Eng.* **109**, 346 (2013).
- ⁶⁵ K.G. Günther, *Naturwissenschaften* **45**, 415 (1958).
- ⁶⁶ A.Y. Cho and J.R. Arthur, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 157 (1975).
- ⁶⁷ A. Buckow, R. Retzlaff, J. Kurian, and L. Alff, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 015014 (2012).
- ⁶⁸ J.A. Venables and G.D.T. Spiller, in *Surf. Mobilities Solid Mater. Fundam. Concepts Appl.*, edited by V.T. Binh (Springer US, Boston, MA, 1983), pp. 341–404.
- ⁶⁹ F.C. Frank, J.H. van der Merwe, and N.F. Mott, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **198**, 205 (1949).
- ⁷⁰ F.C. Frank, J.H. Van Der Merwe, and N.F. Mott, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **198**, 216 (1949).
- ⁷¹ M. Volmer and A. Weber, *Z. Für Phys. Chem.* **119U**, 277 (1926).
- ⁷² I.N. Stranski and L. Krastanow, *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **71**, 351 (1937).
- ⁷³ A. Ichimiya, P.I. Cohen, and P.I. Cohen, *Reflection High-Energy Electron Diffraction* (Cambridge University Press, 2004).
- ⁷⁴ F. Tang, T. Parker, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, *J. Phys. Appl. Phys.* **40**, R427 (2007).
- ⁷⁵ G.-C. Wang and T.-M. Lu, *RHEED Transmission Mode and Pole Figures: Thin Film and Nanostructure Texture Analysis* (Springer Science & Business Media, 2013).
- ⁷⁶ M. Yasaka, *X-Ray Reflectivity Meas. Rigaku J.* **26**, 1 (2010).
- ⁷⁷ R.T. Haasch, in *Pract. Mater. Charact.*, edited by M. Sardela (Springer New York, New York, NY, 2014), pp. 93–132.
- ⁷⁸ D.B. Williams and C.B. Carter, in *Transm. Electron Microsc. Textb. Mater. Sci.*, edited by D.B. Williams and C.B. Carter (Springer US, Boston, MA, 1996), pp. 34–40.
- ⁷⁹ R. Erni, M.D. Rossell, C. Kisielowski, and U. Dahmen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096101 (2009).
- ⁸⁰ "Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) for Materials Science", Lecture, L. Molina-Luna, (2015).
- ⁸¹ S. Sankaramangalam Ulhas, *Defect Engineering in HfO₂/TiN-Based Resistive Random Access Memory (RRAM) Devices by Reactive Molecular Beam Epitaxy*, Dissertation, Technische Universität, 2018.
- ⁸² T.L. Barr and S. Seal, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1239 (1995).
- ⁸³ A. Zintler, U. Kunz, Y. Pivak, S.U. Sharath, S. Vogel, E. Hildebrandt, H.-J. Kleebe, L. Alff, and L. Molina-Luna, *Ultramicroscopy* **181**, 144 (2017).
- ⁸⁴ K.Z. Rushchanskii, S. Blügel, and M. Ležaić, *Faraday Discuss.* **213**, 321 (2019).
- ⁸⁵ S. Petzold, E. Miranda, S.U. Sharath, J. Muñoz-Gorriz, T. Vogel, E. Piros, N. Kaiser, R. Eilhardt, A. Zintler, L. Molina-Luna, J. Suñé, and L. Alff, *J. Appl. Phys.* **125**, (2019).
- ⁸⁶ M.P. Agustin, L.R.C. Fonseca, J.C. Hooker, and S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 121909 (2005).
- ⁸⁷ S.U. Sharath, S. Vogel, L. Molina-Luna, E. Hildebrandt, C. Wenger, J. Kurian, M. Duerrschabel, T. Niernann, G. Niu, P. Calka, M. Lehmann, H.-J. Kleebe, T. Schroeder, and L. Alff, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1700432 (2017).
- ⁸⁸ A. Padovani, L. Larcher, G. Bersuker, and P. Pavan, *IEEE Electron Device Lett.* **34**, 680 (2013).
- ⁸⁹ E. Miranda, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **14**, 787 (2015).
- ⁹⁰ G.A. Patterson, J. Suñé, and E. Miranda, *IEEE Trans. Comput.-Aided Des. Integr. Circuits Syst.* **36**, 2044 (2017).
- ⁹¹ N.C. Saha and H.G. Tompkins, *J. Appl. Phys.* **72**, 3072 (1992).
- ⁹² X. Guan, S. Yu, and H.-P. Wong, *IEEE Trans. Electron Devices* **59**, 1172 (2012).
- ⁹³ D.R. Lide and CRC Press, editors, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 87. ed., 2006–2007 (CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., 2006).
- ⁹⁴ B. Avasaraala and P. Haldar, *Electrochimica Acta* **55**, 9024 (2010).
- ⁹⁵ S. Kumar, C.E. Graves, J.P. Strachan, E.M. Grafals, A.L.D. Kilcoyne, T. Tyliczszak, J.N. Weker, Y. Nishi, and R.S. Williams, *Adv. Mater.* **28**, 2772 (2016).

- ⁹⁶ M.F. Berard, C.D. Wirkus, and D.R. Wilder, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 643 (1968).
- ⁹⁷ J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* **18**, 1785 (2000).
- ⁹⁸ M. Jublot, F. Paumier, F. Pailloux, B. Lacroix, E. Leau, P. Guérin, M. Marteau, M. Jaouen, R.J. Gaboriaud, and D. Imhoff, *Thin Solid Films* **515**, 6385 (2007).
- ⁹⁹ K. Onisawa, M. Fuyama, K. Tamura, K. Taguchi, T. Nakayama, and Y.A. Ono, *J. Appl. Phys.* **68**, 719 (1990).
- ¹⁰⁰ S.A. Cotton, in *Encycl. Inorg. Chem.*, edited by R.B. King, R.H. Crabtree, C.M. Lukehart, D.A. Atwood, and R.A. Scott (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006), p. ia211.
- ¹⁰¹ M. Gurvitch, L. Manchanda, and J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 919 (1987).
- ¹⁰² S. Pal, S.K. Ray, B.R. Chakraborty, S.K. Lahiri, and D.N. Bose, *J. Appl. Phys.* **90**, 4103 (2001).
- ¹⁰³ E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, and C. D'Emic, *Microelectron. Eng.* **59**, 341 (2001).
- ¹⁰⁴ G. He, L. Zhu, Z. Sun, Q. Wan, and L. Zhang, *Prog. Mater. Sci.* **56**, 475 (2011).
- ¹⁰⁵ M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, and L. Niinistö, *Chem. Vap. Depos.* **7**, 44 (2001).
- ¹⁰⁶ J. Niinistö, M. Putkonen, and L. Niinistö, *Chem. Mater.* **16**, 2953 (2004).
- ¹⁰⁷ I.-S. Park, Y.C. Jung, S. Seong, J. Ahn, J. Kang, W. Noh, and C. Lansalot-Matras, *J. Mater. Chem. C* **2**, 9240 (2014).
- ¹⁰⁸ S. Petzold, E. Piros, T. Vogel, N. Kaiser, S.U. Sharath, S. Topcu, A. Radetinac, R. Eilhardt, K. Philipp, E. Jalaguier, E. Nolot, C. Charpin-Nicolle, A. Zintler, L. Molina-Luna, C. Wenger, E.A. Mirand, and L. Alff, *Adv. Electron. Mater.* **to be submitted**, (2019).
- ¹⁰⁹ "RCRefSim (rocking curve and reflectivity simulation)", P. Zaumseil, IHP Frankfurt Oder (2005).
- ¹¹⁰ P. Malacrida, H.G.S. Casalongue, F. Masini, S. Kaya, P. Hernández-Fernández, D. Deiana, H. Ogasawara, I.E. L. Stephens, A. Nilsson, and I. Chorkendorff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28121 (2015).
- ¹¹¹ R.M. Jafer, E. Coetsee, A. Yousif, R.E. Kroon, O.M. Ntwaeaborwa, and H.C. Swart, *Appl. Surf. Sci.* **332**, 198 (2015).
- ¹¹² Y.C. Jung, S. Seong, T. Lee, I.-S. Park, and J. Ahn, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 7586 (2015).
- ¹¹³ S.U. Sharath, M.J. Joseph, S. Vogel, E. Hildebrandt, P. Komissinskiy, J. Kurian, T. Schroeder, and L. Alff, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 173503 (2016).
- ¹¹⁴ S.U. Sharath, T. Bertaud, J. Kurian, E. Hildebrandt, C. Walczyk, P. Calka, P. Zaumseil, M. Sowinska, D. Walczyk, A. Gloskovskii, T. Schroeder, and L. Alff, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 063502 (2014).
- ¹¹⁵ S.U. Sharath, J. Kurian, P. Komissinskiy, E. Hildebrandt, T. Bertaud, C. Walczyk, P. Calka, T. Schroeder, and L. Alff, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 073505 (2014).
- ¹¹⁶ D.C. Gilmer, G. Bersuker, H.- Park, C. Park, B. Butcher, W. Wang, P.D. Kirsch, and R. Jammy, in *2011 3rd IEEE Int. Mem. Workshop IMW* (2011), pp. 1–4.
- ¹¹⁷ S. Petzold, E. Piros, S.U. Sharath, A. Zintler, E. Hildebrandt, L. Molina-Luna, C. Wenger, and L. Alff, *Semicond. Sci. Technol.* **34**, 075008 (2019).
- ¹¹⁸ C. Koch, *Determination of Core Structure Periodicity and Point Defect Density along Dislocations*, 2002.
- ¹¹⁹ K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- ¹²⁰ T.-M. Pan, K.-M. Chen, and C.-H. Lu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, H27 (2011).
- ¹²¹ B. Lacroix, F. Paumier, and R.J. Gaboriaud, *Phys. Rev. B* **84**, 014104 (2011).
- ¹²² X. Yan, Z. Zhou, B. Ding, J. Zhao, and Y. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **5**, 2259 (2017).
- ¹²³ X. Yan, L. Zhang, H. Chen, X. Li, J. Wang, Q. Liu, C. Lu, J. Chen, H. Wu, and P. Zhou, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1803728 (2018).
- ¹²⁴ S.H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B.B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, *Nano Lett.* **10**, 1297 (2010).

- ¹²⁵ G.W. Burr, R.M. Shelby, A. Sebastian, S. Kim, S. Kim, S. Sidler, K. Virwani, M. Ishii, P. Narayanan, A. Fumarola, L.L. Sanches, I. Boybat, M.L. Gallo, K. Moon, J. Woo, H. Hwang, and Y. Leblebici, *Adv. Phys. X* **2**, 89 (2017).
- ¹²⁶ P. Yao, H. Wu, B. Gao, S.B. Eryilmaz, X. Huang, W. Zhang, Q. Zhang, N. Deng, L. Shi, H.-S.P. Wong, and H. Qian, *Nat. Commun.* **8**, 15199 (2017).
- ¹²⁷ B. Rajendran, Y. Liu, J. Seo, K. Gopalakrishnan, L. Chang, D.J. Friedman, and M.B. Ritter, *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 246 (2013).
- ¹²⁸ D. Ielmini, *Microelectron. Eng.* **190**, 44 (2018).
- ¹²⁹ C. Cagli, J. Buckley, V. Jousseau, T. Cabout, A. Salaun, H. Grampeix, J.F. Nodin, H. Feldis, A. Persico, J. Cluzel, P. Lorenzi, L. Massari, R. Rao, F. Irrera, F. Aussenac, C. Carabasse, M. Coue, P. Calka, E. Martinez, L. Perniola, P. Blaise, Z. Fang, Y.H. Yu, G. Ghibaudo, D. Deleruyelle, M. Bocquet, C. Müller, A. Padovani, O. Pirrotta, L. Vandelli, L. Larcher, G. Reimbold, and B. de Salvo, in *2011 Int. Electron Devices Meet.* (2011), pp. 28.7.1-28.7.4.
- ¹³⁰ Y. Yang, X. Zhang, L. Qin, Q. Zeng, X. Qiu, and R. Huang, *Nat. Commun.* **8**, 15173 (2017).
- ¹³¹ L. Goux, P. Czarnecki, Y.Y. Chen, L. Pantisano, X.P. Wang, R. Degraeve, B. Govoreanu, M. Jurczak, D.J. Wouters, and L. Altimime, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 243509 (2010).
- ¹³² J.P. Strachan, M.D. Pickett, J.J. Yang, S. Aloni, A.L.D. Kilcoyne, G. Medeiros-Ribeiro, and R.S. Williams, *Adv. Mater.* **22**, 3573 (2010).
- ¹³³ I.H. Inoue, S. Yasuda, H. Akinaga, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **77**, 035105 (2008).
- ¹³⁴ W. Shen, R. Dittmann, and R. Waser, *J. Appl. Phys.* **107**, 094506 (2010).
- ¹³⁵ A. Grossi, D. Walczyk, C. Zambelli, E. Miranda, P. Olivo, V. Stikanov, A. Feriani, J. Suñé, G. Schoof, R. Kraemer, B. Tillack, A. Fox, T. Schroeder, C. Wenger, and C. Walczyk, *IEEE Trans. Electron Devices* **62**, 2502 (2015).
- ¹³⁶ A. Chen, *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 138 (2015).
- ¹³⁷ S. Ambrogio, S. Balatti, A. Cubeta, A. Calderoni, N. Ramaswamy, and D. Ielmini, *IEEE Trans. Electron Devices* **61**, 2912 (2014).
- ¹³⁸ S. Yu, X. Guan, and H.-P. Wong, *IEEE Trans. Electron Devices* **59**, 1183 (2012).
- ¹³⁹ M. Lanza, *Materials* **7**, 2155 (2014).
- ¹⁴⁰ C. Li, B. Gao, Y. Yao, X. Guan, X. Shen, Y. Wang, P. Huang, L. Liu, X. Liu, J. Li, C. Gu, J. Kang, and R. Yu, *Adv. Mater.* **29**, 1602976 (2017).
- ¹⁴¹ T. Kramer, D. Mierwaldt, M. Scherff, M. Kanbach, and C. Jooss, *Ultramicroscopy* **184**, 61 (2018).
- ¹⁴² K. Shubhakar, S. Mei, M. Bosman, N. Raghavan, A. Ranjan, S.J. O'Shea, and K.L. Pey, *Microelectron. Reliab.* **64**, 204 (2016).
- ¹⁴³ S. Privitera, G. Bersuker, S. Lombardo, C. Bongiorno, and D.C. Gilmer, *Solid-State Electron.* **111**, 161 (2015).
- ¹⁴⁴ K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria, M. Lanza, and G. Bersuker, *Microelectron. Eng.* **88**, 1272 (2011).
- ¹⁴⁵ Y. Shi, Y. Ji, F. Hui, M. Nafria, M. Porti, G. Bersuker, and M. Lanza, in *2015 IEEE 22nd Int. Symp. Phys. Fail. Anal. Integr. Circuits* (2015), pp. 472–475.
- ¹⁴⁶ K. McKenna and A. Shluger, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 222111 (2009).
- ¹⁴⁷ G. Bersuker, J. Yum, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria, K. McKenna, A. Shluger, P. Kirsch, and R. Jammy, *Solid-State Electron.* **65–66**, 146 (2011).
- ¹⁴⁸ K.-H. Xue, P. Blaise, L.R.C. Fonseca, G. Molas, E. Vianello, B. Traoré, B. De Salvo, G. Ghibaudo, and Y. Nishi, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 201908 (2013).
- ¹⁴⁹ K.L. Pey, R. Ranjan, C.H. Tung, L.J. Tang, V.L. Lo, K.S. Lim, T.A. Selvarajoo, and D.S. Ang, *Microelectron. Eng.* **80**, 353 (2005).
- ¹⁵⁰ A. Padovani, L. Larcher, O. Pirrotta, L. Vandelli, and G. Bersuker, *IEEE Trans. Electron Devices* **62**, 1998 (2015).
- ¹⁵¹ V. Yanev, M. Rommel, M. Lemberger, S. Petersen, B. Amon, T. Erlbacher, A.J. Bauer, H. Ryssel, A. Paskaleva, W. Weinreich, C. Fachmann, J. Heitmann, and U. Schroeder, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 252910 (2008).

- ¹⁵² V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich, P. Dudek, and G. Bersuker, *J. Vac. Sci. Technol. B* **29**, 01AB02 (2011).
- ¹⁵³ L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, and G. Bersuker, *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 1754 (2013).
- ¹⁵⁴ V. Iglesias, M. Lanza, K. Zhang, A. Bayerl, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich, G. Benstetter, Z.Y. Shen, and G. Bersuker, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 103510 (2011).
- ¹⁵⁵ G. Bersuker, D. Heh, C.D. Young, L. Morassi, A. Padovani, L. Larcher, K.S. Yew, Y.C. Ong, D.S. Ang, K.L. Pey, and W. Taylor, in *2010 IEEE Int. Reliab. Phys. Symp.* (2010), pp. 373–378.
- ¹⁵⁶ N. Raghavan, A. Fantini, R. Degraeve, P.J. Roussel, L. Goux, B. Govoreanu, D.J. Wouters, G. Groeseneken, and M. Jurczak, *Microelectron. Eng.* **109**, 177 (2013).
- ¹⁵⁷ R. Degraeve, A. Fantini, N. Raghavan, L. Goux, S. Clima, B. Govoreanu, A. Belmonte, D. Linten, and M. Jurczak, *Microelectron. Eng.* **147**, 171 (2015).
- ¹⁵⁸ E. Yalon, S. Cohen, A. Gavrilov, and D. Ritter, *Nanotechnology* **23**, 465201 (2012).
- ¹⁵⁹ A. Rodriguez-Fernandez, J. Muñoz-Gorritz, J. Suñé, and E. Miranda, *Microelectron. Reliab.* **88–90**, 142 (2018).
- ¹⁶⁰ S. Dirkmann, J. Kaiser, C. Wenger, and T. Mussenbrock, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 14857 (2018).
- ¹⁶¹ S. Petzold, A. Zintler, R. Eilhardt, E. Piros, N. Kaiser, S.U. Sharath, T. Vogel, M. Major, K.P. McKenna, L. Molina-Luna, and L. Alff, *Adv. Electron. Mater.* **5**, 1900484 (2019).
- ¹⁶² R.L. Puurunen, A. Delabie, S. Van Elshocht, M. Caymax, M.L. Green, B. Brijs, O. Richard, H. Bender, T. Conard, I. Hoflijk, W. Vandervorst, D. Hellin, D. Vanhaeren, C. Zhao, S. De Gendt, and M. Heyns, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073116 (2005).
- ¹⁶³ G. Beck, H. Fischer, E. Mutoro, V. Srot, K. Petrikowski, E. Tchernychova, M. Wuttig, M. Rühle, B. Luerßen, and J. Janek, *Solid State Ion.* **178**, 327 (2007).
- ¹⁶⁴ A. Zintler, R. Eilhardt, S. Petzold, N. Kaiser, S. Ulhas, L. Alff, and L. Molina-Luna, *Microsc. Microanal.* **25**, 1842 (2019).
- ¹⁶⁵ J. Adam and M.D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **12**, 951 (1959).
- ¹⁶⁶ S. Ranganathan, *Acta Crystallogr.* **21**, 197 (1966).
- ¹⁶⁷ "Video of (-1-1-2)/(-121) HfO₂ grain boundary, Moiré pattern." S. Petzold, A. Zintler, R. Eilhardt, N. Kaiser, E. Piros, S.U. Sharath, T. Vogel, M. Major, L. Molina-Luna, and L. Alff, (<http://dx.doi.org/10.25534/tudatalib-37>) (2019).
- ¹⁶⁸ G. Bersuker, D.C. Gilmer, D. Veksler, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, and M. Nafria, *J. Appl. Phys.* **110**, 124518 (2011).
- ¹⁶⁹ U. Brossmann, R. Würschum, U. Södervall, and H.-E. Schaefer, *J. Appl. Phys.* **85**, 7646 (1999).
- ¹⁷⁰ L.V. Goncharova, M. Dalponte, D.G. Starodub, T. Gustafsson, E. Garfunkel, P.S. Lysaght, B. Foran, J. Barnett, and G. Bersuker, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 044108 (2006).
- ¹⁷¹ H.S. Baik, M. Kim, G.-S. Park, S.A. Song, M. Varela, A. Franceschetti, S.T. Pantelides, and S.J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 672 (2004).
- ¹⁷² P. Gao, R. Ishikawa, B. Feng, A. Kumamoto, N. Shibata, and Y. Ikuhara, *Ultramicroscopy* **184**, 217 (2018).
- ¹⁷³ R.F. Klie, W. Walkosz, G. Yang, and Y. Zhao, *J. Electron Microsc.* (Tokyo) **58**, 185 (2009).
- ¹⁷⁴ E. Navickas, Y. Chen, Q. Lu, W. Wallisch, T.M. Huber, J. Bernardi, M. Stöger-Pollach, G. Friedbacher, H. Hutter, B. Yildiz, and J. Fleig, *ACS Nano* **11**, 11475 (2017).
- ¹⁷⁵ E.W. Lim and R. Ismail, *Electronics* **4**, 586 (2015).
- ¹⁷⁶ J.-W. Yoon, J. Ho Yoon, J.-H. Lee, and C. Seong Hwang, *Nanoscale* **6**, 6668 (2014).
- ¹⁷⁷ B. Gao, H.W. Zhang, S. Yu, B. Sun, L.F. Liu, X.Y. Liu, Y. Wang, R.Q. Han, J.F. Kang, B. Yu, and Y.Y. Wang, in *2009 Symp. VLSI Technol.* (2006), pp. 30–31.
- ¹⁷⁸ H. Zhang, L. Liu, B. Gao, Y. Qiu, X. Liu, J. Lu, R. Han, J. Kang, and B. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 042105 (2011).
- ¹⁷⁹ Z. Fang, H.Y. Yu, X. Li, N. Singh, G.Q. Lo, and D.L. Kwong, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 566 (2011).

- ¹⁸⁰ S. Yu, Y. Wu, Y. Chai, J. Provine, and H.-P. Wong, in *Proc. 2011 Int. Symp. VLSI Technol. Syst. Appl.* (2011), pp. 1–2.
- ¹⁸¹ G. Bersuker, D.C. Gilmer, D. Veksler, J. Yum, H. Park, S. Lian, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria, W. Taylor, P.D. Kirsch, and R. Jammy, in *2010 Int. Electron Devices Meet.* (2010), pp. 19.6.1–19.6.4.
- ¹⁸² B. Gao, B. Sun, H. Zhang, L. Liu, X. Liu, R. Han, J. Kang, and B. Yu, *IEEE Electron Device Lett.* **30**, 1326 (2009).
- ¹⁸³ L. Goux, Y.-Y. Chen, L. Pantisano, X.-P. Wang, G. Groeseneken, M. Jurczak, and D.J. Wouters, *Electrochem. Solid-State Lett.* **13**, G54 (2010).
- ¹⁸⁴ S. Yu, X. Guan, and H.-S.P. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 063507 (2011).
- ¹⁸⁵ S. Gerardin and A. Paccagnella, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57**, 3016 (2010).
- ¹⁸⁶ S. Clark, "SpaceX plans to launch "dozens" of Starlink test satellites this month", *Spaceflight Now*, <https://spaceflightnow.com/2019/05/07/spacex-plans-to-launch-dozens-of-starlink-test-satellites-this-month/>.
- ¹⁸⁷ J.S. Bi, Z.S. Han, E.X. Zhang, M.W. McCurdy, R.A. Reed, R.D. Schrimpf, D.M. Fleetwood, M.L. Alles, R.A. Weller, D. Linten, M. Jurczak, and A. Fantini, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **60**, 4540 (2013).
- ¹⁸⁸ X. He, W. Wang, B. Butcher, S. Tanachutiwat, and R.E. Geer, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59**, 2550 (2012).
- ¹⁸⁹ S.L. Weeden-Wright, W.G. Bennett, N.C. Hooten, E.X. Zhang, M.W. McCurdy, M.P. King, R.A. Weller, M.H. Mendenhall, M.L. Alles, D. Linten, M. Jurczak, R. Degraeve, A. Fantini, R.A. Reed, D.M. Fleetwood, and R.D. Schrimpf, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **61**, 2972 (2014).
- ¹⁹⁰ F. Yuan, Shanshan Shen, and Z. Zhang, in *2015 IEEE Aerosp. Conf.* (2015), pp. 1–7.
- ¹⁹¹ J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **268**, 1818 (2010).
- ¹⁹² A. Benyagoub, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **218**, 451 (2004).
- ¹⁹³ A. Benyagoub, *Phys. Rev. B* **72**, 094114 (2005).
- ¹⁹⁴ A. Benyagoub, *Acta Mater.* **60**, 5662 (2012).
- ¹⁹⁵ S. Petzold, S.U. Sharath, J. Lemke, E. Hildebrandt, C. Trautmann, and L. Alff, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **66**, 1715 (2019).
- ¹⁹⁶ X. He and R.E. Geer, in *2013 IEEE Aerosp. Conf.* (2013), pp. 1–7.
- ¹⁹⁷ Fr. Dessauer, *Z. Für Phys.* **12**, 38 (1923).
- ¹⁹⁸ G.H. Vineyard, *Radiat. Eff.* **29**, 245 (1976).
- ¹⁹⁹ M. Toulemonde, C. Dufour, and E. Paumier, *Phys. Rev. B* **46**, 14362 (1992).
- ²⁰⁰ M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour, *Radiat. Eff. Defects Solids* **126**, 201 (1993).
- ²⁰¹ M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **166–167**, 903 (2000).
- ²⁰² B. Schuster, *Oxide Ceramics under Extreme Pressure and Radiation Conditions* (TU Darmstadt, Darmstadt, 2011).
- ²⁰³ M. Alayan, M. Bagatin, S. Gerardin, A. Paccagnella, L. Larcher, E. Vianello, E. Nowak, B.D. Salvo, and L. Perniola, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **64**, 2038 (2017).
- ²⁰⁴ K.G. Young-Fisher, G. Bersuker, B. Butcher, A. Padovani, L. Larcher, D. Veksler, and D.C. Gilmer, *IEEE Electron Device Lett.* **34**, 750 (2013).
- ²⁰⁵ D.R. Hughart, A.J. Lohn, P.R. Mickel, S.M. Dalton, P.E. Dodd, M.R. Shaneyfelt, A.I. Silva, E. Bielejec, G. Vizkelethy, M.T. Marshall, M.L. McLain, and M.J. Marinella, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **60**, 4512 (2013).
- ²⁰⁶ M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, and C. Trautmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **277**, 28 (2012).
- ²⁰⁷ Q. Liu, J. Sun, H. Lv, S. Long, K. Yin, N. Wan, Y. Li, L. Sun, and M. Liu, *Adv. Mater.* **24**, 1844 (2012).
- ²⁰⁸ S.-J. Choi, G.-S. Park, K.-H. Kim, S. Cho, W.-Y. Yang, X.-S. Li, J.-H. Moon, K.-J. Lee, and K. Kim, *Adv. Mater.* **23**, 3272 (2011).

-
- ²⁰⁹ M. Moors, K.K. Adepalli, Q. Lu, A. Wedig, C. Bäumer, K. Skaja, B. Arndt, H.L. Tuller, R. Dittmann, R. Waser, B. Yildiz, and I. Valov, *ACS Nano* **10**, 1481 (2016).
- ²¹⁰ K. Lee, Y. Tchoe, H. Yoon, H. Baek, K. Chung, S. Lee, C. Yoon, B.H. Park, and G.-C. Yi, *Sci. Rep.* **6**, 27451 (2016).
- ²¹¹ D.-H. Kwon, K.M. Kim, J.H. Jang, J.M. Jeon, M.H. Lee, G.H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C.S. Hwang, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 148 (2010).
- ²¹² G.-S. Park, Y.B. Kim, S.Y. Park, X.S. Li, S. Heo, M.-J. Lee, M. Chang, J.H. Kwon, M. Kim, U.-I. Chung, R. Dittmann, R. Waser, and K. Kim, *Nat. Commun.* **4**, 2382 (2013).
- ²¹³ C. Wenger, E. Hildebrandt, S. Vogel, S.U. Sharath, and L. Alff, *Mikro System Technik Kongr. 2015 - Proc.* **1** (2015).
- ²¹⁴ S. Petzold and L. Alff, *Abschlussbericht Panache (TUDarm): Laufzeit des Vorhabens: 02.01. 2014 bis 31.12. 2017 (4 Jahre): Berichtszeitraum: Q1 2014-Q4 2017* (Technische Universität Darmstadt, 2018).

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Lambert Alff für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Doktorarbeit bedanken. Vielen Dank für die Unterstützung, die immer offene Tür, die Möglichkeit der Erlernung neuer Fertigkeiten und die wissenschaftlichen Freiheiten. Ebenso möchte ich mich für den Beistand bei wissenschaftlichen Fragestellungen, der Möglichkeit des Besuches einer Vielzahl von Konferenzen sowie für das entgegengebrachte Vertrauen bei der Bearbeitung verschiedenster Aufgaben bedanken.

Lieben Dank an Prof. Dr. Leopoldo Molina-Luna für die Übernahme der Aufgabe des Zweitberichters. Danke für die gute Zusammenarbeit und die Übernahme zahlloser STEM-Aufnahmen, ohne welche diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Danke auch für die produktiven Gespräche und Diskussionen auf den täglichen Zugfahrten.

Besten Dank an Prof. Dr. Wolfgang Ensinger für die Bereitschaft sich mal wieder als Prüfer bereitzustellen. Ihnen gilt mein Dank für die Betreuung meiner ersten wissenschaftlichen Arbeit im Rahmen einer Bachelorarbeit in Ihrem Fachbereich. Ebenso vielen Dank für Ihre offene Tür für materialanalytische Fragen

Vielen Dank an Prof. Dr. Christian Wenger für die freundliche Übernahme der Aufgabe des Zweitprüfers, die stets offenen Ohren für Fragen und seine Hilfe. Vielen Dank auch für die geselligen Stunden bei verschiedensten Projekttreffen.

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Christina Trautmann für die Durchführung der Schwerionenbestrahlung und all ihre wertvollen Ratschläge, die zu einer gemeinsamen Publikation und weiteren Folgeexperimente geführt haben.

Ebenfalls vielen Dank an Prof. Dr. Enrique Alberto Miranda für die verschiedenen Simulationen und die produktive Zusammenarbeit, welche zu einer gemeinsamen Publikation und einem gemeinsamen DFG-Antrag geführt haben. Ebenso herzlichen Dank für die Einladung und die familiäre Aufnahme bei meinem Besuch.

Vielen Dank an Prof. Keith McKenna für die DFT-Simulationen der Korngrenzen in Hafniumoxid und die weitere Kooperation.

Vielen lieben Dank an die gesamte ATFT-Mitarbeiterschaft für das angenehme Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft und die unterhaltsame Zeit bei und abseits der Arbeit.

Besonderer Dank gilt zudem:

Dr. Erwin Hildebrandt, für die kameradschaftliche Aufnahme und Einführung in die Arbeitsgruppe und alles, was dazu gehört.

Dr. Sharath Sankaramangalam Ulhas, für die enge und erfolgreiche Zusammenarbeit, welche zu einer Vielzahl gemeinsamer Publikationen geführt hat. Ich wünsche dir und deiner Familie alles Gute für euren gemeinsamen zukünftigen Werdegang.

Alexander Zintler, für die STEM-Aufnahmen und die Zusammenarbeit im Rahmen der Kontaktierung von Lamellen und unseren gemeinsamen Publikationen.

Eszter Piros, für die Hilfe immer und überall.

Patrick Salg und Lukas Zeinar, für die manchmal nötige Zerstreuung neben und bei der Arbeit (und den Kaffee).

Dr. Aldin Radetinac und Mahdad Mohammadi, für die sportliche Betätigung und die Diskussionen.

Philipp Kehne, für den herzlich rauen Umgang im Büro.

Tobias Vogel und Nico Kaiser, für die kameradschaftliche Zusammenarbeit.

Meinen Bachelor- und Masterstudenten (in chronologischer Reihenfolge): Jonas Hunka, Merin Jissy Joseph, Jonas Lemke, Benjamin Krah, Robert Eilhardt und Seyma Topcu, für ihre engagierte Arbeit und ihren Beitrag.

Dominik Gölden und Shalini Sharma, für die gemeinsamen Stunden und die schweißtreibende Arbeit an der Kammer.

Marion Bracke, für die immer offene Tür und Hilfe in allen Belangen (wie beispielsweise gute Hochzeitslocations).

Dr. Philipp Komissinskiy, für die Hilfe bei den XPS-Messungen und technischen Fragen.

Supratik Dasgupta, für die Einführung in die indische Küche und lustige Gespräche.

Arzhang Mani und Vikas Shabadi, für die gute Stimmung und Akzeptanz der deutschen Minderheiten in der Gruppe.

Dr. Marton Major, für die Hilfestellung bei Fragen zu XRD.

Jürgen Schreeck und Gabi Haindl, für die technische Unterstützung, nette Diskussionen und Zwetschkuchen.

Der mechanischen und elektronischen Werkstatt, ohne welche vieles nicht möglich wäre.

Allen Projektpartnern des PANACHE und WAKeMeUP-Projektes, speziell Eric Jalaguier, Christelle Charpin-Nicolle, Emmanuel Nolot, Christophe Vallée, Jordi Sune, Alfonso Maurelli, Tomas Trpisovsky und Dominique Goubier, für die Hilfsbereitschaft und die erfolgreiche Kooperation.

Prof. Dr. Ute Kolb und Sergi Plana-Ruiz, für die Hilfe bei der Aufnahme der ACOM-Daten (siehe Abbildung 4-27).

Den Fördergeldgebern, ohne welche, diese Promotionsarbeit nicht durchführbar gewesen wäre:

The work leading to this dissertation has been undertaken in the framework of the WAKeMeUP and PANACHE project which received funding from the Electronic Components and Systems for European Leadership Joint Undertaking in collaboration with the European Union's H2020 Framework Programme (H2020/2014-2020) and National Authorities, under grant agreement no. 783176, as well as from ENIAC JU. Funding by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF) under contract 16ESE0298 and 16ES0250 are gratefully acknowledged.

Die in Kapitel 4.5 vorgestellten Ergebnisse zur Schwerionenbestrahlung basieren auf dem Experiment UMAT, welches an der X0 Beamline / UNILAC an der GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, Deutschland, im Rahmen der FAIR Phase-0 durchgeführt wurde.



Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken,
für die dauerhafte Unterstützung, auch in schwierigen Zeiten,
für all die kleine und große Hilfe, gefragt und ungefragt,
für das Vertrauen in mich und auch die Nachsicht,
die freundlichen Worte und Taten,
die Liebe und Zuneigung,
insbesondere in Gedanken an die Menschen, die nicht mehr bei uns sein können
und uns zu dem gemacht haben, wer wir heute sind.

Lebenslauf

Seit 12/2014	Wissenschaftliche Mitarbeit und Promotionsstudium am Fachgebiet Advanced Thin Film Technologies (Dünne Schichten) des Fachbereiches Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt.
12/2014	Abschluss als Master of Sciences (Dipl.-Ing.) der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt. Master-Arbeit im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften mit Thema: „Schottky-diodes based on ZnO-nanoparticles“.
04/2012-12/2014	Master of Science Studium im Fachbereich Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt.
12/2010-06/2011	Hilfswissenschaftler im Fachgebiet Materialmodellierung unter der Thematik „Molecular Dynamics“.
2010	Industriepraktikum bei Evonik Industries Darmstadt im Bereich der optischen und mechanischen Materialanalyse.
10/2008-04/2012	Bachelor of Science der Fachrichtung Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt. Bachelor-Arbeit im Fachgebiet Materialanalytik mit dem Thema: „Stromfreie Synthese von Silber-Nanostrukturen als Opfertemplate für katalytische Anwendungen“

Dissemination

Publikationen während der Promotion

2015

C. Wenger, E. Hildebrandt, **S. Vogel**, S. U. Sharath, and L. Alff, "Entwicklung einer neuartigen nichtflüchtigen Speichertechnologie für zukünftige Automobilanwendungen," *MikroSystemTechnik Kongress 2015 - Proceedings*, pp. 1–4, Oct. 2015.

2016

P. Mundt, **S. Vogel**, K. Bonrad, and H. von Seggern, "Inverse I–V Injection Characteristics of ZnO Nanoparticle-Based Diodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 31, pp. 20168–20175, Aug. 2016.

S. U. Sharath, M. J. Joseph, **S. Vogel**, E. Hildebrandt, P. Komissinskiy, J. Kurian, T. Schroeder, and L. Alff, "Impact of oxygen stoichiometry on electroforming and multiple switching modes in TiN/TaO_x/Pt based ReRAM," *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 17, p. 173503, Oct. 2016.

2017

G. Niu, M. A. Schubert, S. U. Sharath, P. Zaumseil, **S. Vogel**, C. Wenger, E. Hildebrandt, S. Bhupathi, E. Perez, L. Alff, M. Lehmann, T. Schroeder, and T. Niermann, "Electron holography on HfO₂/HfO₂-x bilayer structures with multilevel resistive switching properties," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 21, p. 215702, May 2017.

S. U. Sharath, **S. Vogel**, L. Molina-Luna, E. Hildebrandt, C. Wenger, J. Kurian, M. Duerschnabel, T. Niermann, G. Niu, P. Calka, M. Lehmann, H.-J. Kleebe, T. Schroeder, and L. Alff, "Control of Switching Modes and Conductance Quantization in Oxygen Engineered HfO_x based Memristive Devices," *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 32, p. 1700432, Aug. 2017.

A. Zintler, U. Kunz, Y. Pivak, S. U. Sharath, **S. Vogel**, E. Hildebrandt, H.-J. Kleebe, L. Alff, and L. Molina-Luna, "FIB based fabrication of an operative Pt/HfO₂/TiN device for resistive switching inside a transmission electron microscope," *Ultramicroscopy*, vol. 181, pp. 144–149, Oct. 2017.

2018

S. Petzold and L. Alff, Abschlussbericht Panache (TUDarm): Laufzeit des Vorhabens: 02.01. 2014 bis 31.12. 2017 (4 Jahre): Berichtszeitraum: Q1 2014–Q4 2017. Technische Universität Darmstadt, 2018.

2019

G. Niu, P. Calka, P. Huang, S. U. Sharath, **S. Petzold**, A. Gloskovskii, K. Fröhlich, Y. Zhao, J. Kang, M. A. Schubert, F. Bärwolf, W. Ren, Z.-G. Ye, E. Perez, C. Wenger, L. Alff, and T. Schroeder, "Operando diagnostic detection of interfacial oxygen 'breathing' of resistive random access memory by bulk-sensitive hard X-ray photoelectron spectroscopy," *Materials Research Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 117–123, Mar. 2019.

S. Petzold, E. Piros, S. U. Sharath, A. Zintler, E. Hildebrandt, L. Molina-Luna, C. Wenger, and L. Alff, "Gradual reset and set characteristics in yttrium oxide based resistive random access memory," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 34, no. 7, p. 075008, Jun. 2019.

S. Petzold, E. Miranda, S. U. Sharath, J. Muñoz-Gorrioz, T. Vogel, E. Piros, N. Kaiser, R. Eilhardt, A. Zintler, L. Molina-Luna, J. Suñé, and L. Alff, "Analysis and simulation of the multiple resistive switching modes occurring in HfO_x-based resistive random access memories using memdiodes," *JAP*, vol. 125, no. 23, Jun. 2019.

S. Petzold, S. U. Sharath, J. Lemke, E. Hildebrandt, C. Trautmann, and L. Alff, "Heavy Ion Radiation Effects on Hafnium Oxide based Resistive Random Access Memory," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 66, no. 7, pp. 1715–1718, Jul. 2019.

S. Petzold, A. Zintler, R. Eilhardt, N. Kaiser, E. Piros, S. U. Sharath, T. Vogel, M. Major, L. Molina-Luna, and L. Alff, "Forming-Free Grain Boundary Engineered Hafnium Oxide Resistive Random Access Memory Devices," *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 10, p. 1900484, 2019.

S. Petzold, A. Zintler, R. Eilhardt, N. Kaiser, E. Piros, S. U. Sharath, T. Vogel, M. Major, L. Molina-Luna, and L. Alff, "Video of (-1-1-2)/(-121) HfO₂ grain boundary, Moiré pattern," Apr. 2019.

A. Zintler, R. Eilhardt, **S. Petzold**, N. Kaiser, S. U. Sharath, L. Alff, and L. Molina-Luna, "Correlation of Structural Modifications by Multiscale Phase Mapping in Filamentary Type HfO₂-based RRAM: Towards a Component Specific in situ TEM Investigation," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. S2, pp. 1842–1843, Aug. 2019

To be submitted

S. Petzold et al., "Tailoring Switching Dynamics in Yttrium Oxide-based RRAM Devices by Oxygen Engineering: from digital to quantized multi-level towards analogous switching," *Advanced Electronic Materials*, to be submitted.

Konferenzbeiträge

2015

International School of Oxide Electronics 2015, Korsika, Frankreich

„Resistive Switching in Al₂O₃/HfO_x based Resistive Random Access Memory Devices grown by Molecular Beam Epitaxy“ – **S. Vogel**, S.U. Sharath, E. Hildebrandt, P. Komissinskiy, und L. Alff, Posterpräsentation

MikroSystemTechnik (MST) Kongress (Karlsruhe, Deutschland):

„Entwicklung einer neuartigen nichtflüchtigen Speichertechnologie für zukünftige Automobilanwendungen“ - C. Wenger, E. Hildebrandt, **S. Vogel**, S. U. Sharath, und L. Alff, Vortrag

International Workshop on Oxide Electronics 22 (Paris, France):

„Resistive Switching in Oxygen Engineered HfO₂ based Resistive Random Access Memory devices grown by Molecular Beam Epitaxy“ - S. U. Sharath, **S. Vogel**, E. Hildebrandt, J. Kurian, P. Komissinskiy, C. Walczyk, P. Calka, G. Niu, T. Schroeder und L. Alff, Posterpräsentation

Herbsttagung der Materials Research Society (Boston, USA):

„Effect of Oxygen Engineering in HfO₂ by MBE for RRAM Applications“ - S. U. Sharath, **S. Vogel**, E. Hildebrandt, J. Kurian, P. Komissinskiy, C. Walczyk, P. Calka, G. Niu, T. Schroeder und L. Alff, Vortrag

2016

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Regensburg, Deutschland):

„Resistive Switching in Oxygen Engineered Al₂O₃/HfO_x based Resistive Random Access Memory Devices grown by Molecular Beam Epitaxy“ – **S. Vogel**, S. U. Sharath, E. Hildebrandt, J. Hunka, C. Wenger, T. Schroeder, und L. Alff, Vortrag

Frühjahrstagung der European Materials Research Society (EMRS – Lille, Frankreich) :

„Resistive Switching in Oxygen Engineered Al₂O₃/HfO_x based Resistive Random Access Memory Devices grown by Molecular Beam Epitaxy“ – **S. Vogel**, S. U. Sharath, E. Hildebrandt, J. Hunka, C. Wenger, T. Schroeder, und L. Alff, Vortrag

Frühjahrstagung der European Materials Research Society (EMRS – Lille, Frankreich) :

„HfO_x based RRAM by MBE: Oxygen engineering and doping” – S.U. Sharath, **S. Vogel**, E. Hildebrandt und L. Alff, Vortrag

„Resistive Switching in Oxygen Engineered TaO_x based Resistive Random Access Memory Devices grown by Molecular Beam Epitaxy” – S.U. Sharath, **S. Vogel**, M.J. Joseph, E. Hildebrandt und L. Alff, Posterpräsentation

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Regensburg, Deutschland):

„Resistive Switching Characteristics of Hf-Ta-O based Resistive Random Access Memory Devices by Molecular Beam Epitaxy“ – M.J. Joseph, S.U. Sharath, **S. Vogel**, E. Hildebrandt, und L. Alff, Posterpräsentation

2017

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Dresden, Deutschland):

„Effect of Heavy Ion Radiation on Resistive Switching in HfO_x based Resistive Random Access Memory Devices grown by Molecular Beam Epitaxy “ – **S. Vogel**, S. U. Sharath, J. Lemke, E. Hildebrandt, C. Trautmann, und L. Alff, Vortrag

Joint IEEE ISAF-IWATMD-PFM Conference 2017 (Atlanta, USA):

„HfO₂/HfO_{2-x} Bilayer Structures for Multilevel Resistive Switching and Visualization of Oxygen Deficiencies by Electron Holography - G. Niu, M.A. Schubert, S.U. Sharath, P. Zaumseil, **S. Vogel**, Ch. Wenger, E. Hildebrandt, S. Bhupathi, E. Perez, L. Alff, M. Lehmann, T. Schroeder, T. Niemann, Vortrag

Frühjahrstagung der Materials Research Society (Phoenix, USA):

„Oxygen Stoichiometry Controlled Resistive Switching Modes in HfO_x and TaO_x based RRAM Devices” - S.U. Sharath, **S. Vogel**, E. Hildebrandt, J. Kurian, P. Komissinskiy, T. Schroeder, L. Alff

3rd Functional Oxide Thin Films for Advanced Energy and Information Technology Conference (Rom, Italien):

„Control of Switching Modes and Conductance Quantization in Oxygen Engineered HfO_x based Memristive Devices” – S. U. Sharath, **S. Vogel**, L. Molina-Luna, E. Hildebrandt, C. Wenger, J. Kurian, M. Duerrschnabel, T. Niemann, G. Niu, P. Calka, M. Lehmann, H.-J. Kleebe, T. Schroeder, und L. Alff*, Posterpräsentation

Forschungszentrum Jülich, Deutschland:

„Control of Switching Modes and Conductance Quantization in Oxygen Engineered HfO_x based Memristive Devices” – S. U. Sharath, **S. Vogel**, L. Molina-Luna, E. Hildebrandt, C. Wenger, J. Kurian, M. Duerrschnabel, T. Niemann, G. Niu, P. Calka, M. Lehmann, H.-J. Kleebe, T. Schroeder, und L. Alff*, invited talk.

2018

CIMTEC 2018 - 8th Forum on New Materials (Perugia, Italien):

„Effect of Heavy Ion Radiation on Resistive Switching in HfO_x based Resistive Random Access Memory Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy” - **S. Petzold**, S. U. Sharath, J. Lemke, E. Hildebrandt, C. Trautmann, und L. Alff, Vortrag

Radiation and its Effects on Components and Systems (RADECS) (Göteborg, Schweden):

„Effect of Heavy Ion Radiation on Resistive Switching in HfO_x based Resistive Random Access Memory Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy” - **S. Petzold**, S. U. Sharath, J. Lemke, E. Hildebrandt, C. Trautmann, und L. Alff, Posterpräsentation

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Berlin, Deutschland):

„Identification of Switching Modes in Y₂O₃ Transition Metal Oxide RRAM Devices” - E. Piros, **S. Petzold**, B. Krah, S.U. Sharath, T. Blomberg, M. Tuominen, H. Sprey, Ch. Wenger, E. Jalaguier, S. Bernasconi, E. Nowak, E. Hildebrandt, L. Alff, Vortrag

CIMTEC 2018 - 8th Forum on New Materials (Perugia, Italien):

„Characterization of low Frequency Noise in Oxygen Engineered Hafnium Oxide-based Resistive Random Access Memory Devices” - E. Piros, M. Lonsky, **S. Petzold**, E. Hildebrandt, B. Krah, J. Müller, und L. Alff, Vortrag

CIMTEC 2018 - 8th Forum on New Materials (Perugia, Italien):

„Resistive Switching Modes and Dynamics in Defect Engineered Polycrystalline HfO_x based Resistive Random Access Memory Devices” – S.U. Sharath, **S. Petzold**, E. Hildebrandt, J. Kurian, P. Komissinskiy, C. Wenger, T. Schroeder, und L. Alff*, Vortrag

2019

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Regensburg, Deutschland):

„Electronic Noise in Hafnium and Yttrium Oxide-Based RRAM Devices” - M. Lonsky, E. Piros, **S. Petzold**, E. Jalaguier, E. Nolot, C. Charpin, Ch. Wenger, L. Alff, J. Müller, Posterpräsentation

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Regensburg, Deutschland):

„Noise properties of oxygen engineered HfO_{2-x} based Resistive Random Access Memory devices” - E. Piros, M. Lonsky, **S. Petzold**, E. Jalaguier, E. Nolot, C. Charpin, Ch. Wenger, J. Müller, und L. Alff, Vortrag

MEMRISYS 2019 - International Conference on Memristive Materials, Devices & Systems (Dresden, Deutschland):

„Resistive Switching in Yttrium Oxide-based Resistive Random Access Memory Devices: Towards Neuromorphic Applications” – E. Piros, **S. Petzold**, M. Lonsky, A. Zintler, L. Molina-Luna, N. Kaiser, S. U. Sharath, S. Topcu, R. Eilhardt, E. Hildebrandt, E. Jalaguier, E. Nolot, C. Charpin, C. Wenger, J. Müller und L. Alff, Vortrag

MEMRISYS 2019 - International Conference on Memristive Materials, Devices & Systems (Dresden, Deutschland):

„Control of Switching Modes in Grain Boundary Engineered HfO₂ based Memristor Devices” – R. Eilhardt, A. Zintler, **S. Petzold**, L. Alff und L. Molina-Luna, Vortrag

MEMRISYS 2019 - International Conference on Memristive Materials, Devices & Systems (Dresden, Deutschland):

„Structural, Optical and Electronic Properties of Oxygen-Deficient HfO_x Phases Grown by Molecular Beam Epitaxy” – N. Kaiser, A. Zintler, **S. Petzold**, E. Piros, T. Vogel, R. Eilhardt, L. Molina-Luna und L. Alff, Posterpräsentation

High-k Workshop 2019, NAMLAB, Dresden, Deutschland:

„Oxygen and Grain Boundary Engineering in HfO_x-based Memristors” – L. Alff, **S. Petzold**, A. Zintler, R. Eilhardt, S.U. Sharath, T. Vogel, N. Kaiser, L. Molina-Luna, Vortrag

GMM Working Group Non-Volatile Memories, June 2019, Darmstadt, Deutschland:

„Oxygen and Grain Boundary Engineering in TMO-based Memristors”, - **S. Petzold**, A. Zintler, R. Eilhardt, E. Piros, S.U. Sharath, T. Vogel, N. Kaiser, L. Alff, und L. Molina-Luna, Vortrag

Microscopy and Microanalysis 2019, Portland, Oregon, USA:

„Correlation of Structural Modifications and Switching Characteristics by Multiscale Phase Mapping in Filamentary Type HfO₂-based RRAM”, A. Zintler, **S. Petzold**, R. Eilhardt, N. Kaiser, S.U. Sharath, K. McKenna, L. Alff, und L. Molina-Luna, Vortrag

Microscopy Conference 2019, Berlin, Deutschland:

„Impact of Crystallinity on Resistive Switching Properties of HfO₂ based Memristive Devices”, R. Eilhardt, A. Zintler, **S. Petzold**, L. Alff, und L. Molina-Luna, Vortrag

Microscopy Conference 2019, Berlin, Deutschland:

„Correlation of Structural Modifications and Switching Characteristics by Multiscale Phase Mapping in Filamentary Type HfO₂-based RRAM”, A. Zintler, **S. Petzold**, R. Eilhardt, S.U. Sharath, K. McKenna, L. Alff, und L. Molina-Luna, Vortrag

*vortragender Autor, falls abweichend vom Erstautor

Betreuung wissenschaftlicher Arbeiten

Jonas Hunka, Bachelorarbeit, "Electrical Characterization of the Temperature Dependence of Resistive Random Access Memory", (2015).

Jonas Lemke, Bachelorarbeit, "Auswirkung von Schwerionenstrahlung auf das Schaltverhalten von VCM RRAM", (2016).

Michael Jurijevic Grigor'jan, Bachelorarbeit, „Conduction mechanisms in oxygen engineered HfO_x based Resistive Random Access Memory devices“, (2016).

Merin Jissy Joseph, Masterarbeit, „Oxygen engineering and resistive switching in $(\text{Ta:Hf})\text{O}_x/\text{TiN}$ based RRAM devices grown by MBE“, (2016).

Benjamin Krah, Advanced Research Lab, „Lithography Optimization for Fabrication of *in-situ* Metal-Insulator-Metal Structures for Resistive Random Access Memory Applications“ (2016)

Robert Eilhardt, Advanced Research Lab, „Impact of Crystallinity on Resistive Switching Properties of HfO_2 based Memristive Devices“ (2018)

Seyma Topcu, Advanced Research Lab, „Characterization of Switching Behavior in Y_2O_3 thin films with different stoichiometries“ (2018)

Benjamin Krah, Masterarbeit, „Bottom Electrode Study of Metal-Insulator-Metal Structures for Resistive Random Access Memory Applications“ (2017)

Robert Eilhardt, Masterarbeit, Impact of Crystallinity on Resistive Switching Properties of HfO_2 based Memristive Devices“ (2019)

Seyma Topcu, Masterarbeit, noch kein Titel (voraussichtl. 2019)

Nico Kaiser, Doktorarbeit, noch kein Titel (voraussichtl. 2021)

Tobias Vogel, Doktorarbeit, noch kein Titel (voraussichtl. 2021)

Projekte/Anträge

Ein Großteil dieser Arbeit wurde innerhalb des PANACHE-Projektes durchgeführt (Pilot line for Advanced Nonvolatile Memory Technologies for Automotive microControllers, High Security Applications and General Electronics). Das PANACHE-Projekt basiert auf einem innereuropäischen Konsortium und wird aus gleichen Anteilen von nationalen und europäischen Fördergeldgebern finanziert. Hierbei wurde der nationale Anteil durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und der europäische Anteil innerhalb des Förderprogramms IKT 2020/ENIAC Joint Undertaking bereitgestellt.

In diesem Projekt bestand die initiale Aufgabe im Wachstum, der Strukturierung, der strukturellen und elektronischen Charakterisierung, als auch der Analyse resistiver, nichtflüchtiger Speicherelemente. Nach Abgang des betreuenden PostDocs wurden zudem dessen Aufgaben der Projektadministration und –Leitung übernommen. Dies beinhaltete sowohl die Finanzverwaltung als auch die Berichterstattung²¹⁴ an die Fördergeldgeber und den Projektabschluss. Die erfolgreiche Arbeit innerhalb PANACHE-Projektes und dessen Abschluss mündete anschließend in der Teilnahme der TU Darmstadt in dem Folgeprojekt namens WAKeMeUP.

Basierend auf dem positiven Feedback der Projektpartner der im PANACHE-Projekt durchgeführten Schwerionenbestrahlung, wurde ein Antrag auf weitere Bestrahlungsexperimente formuliert. Der Titel des Antrags lautet „Phase and Structural Stability of HfO_2 , HfO_x and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films Towards Swift Heavy Ion Radiation“ und dient innerhalb des WAKeMeUP Projekts zur vergleichenden Untersuchung verschiedener nichtflüchtiger Speichertechnologien. Die Durchführung der Bestrahlungsexperimente wurde im März 2019 vollendet. Derzeit werden die elektrischen und strukturellen Charakterisierungen an den Schichten und Bauteilen durchgeführt.

Ein weiterer Antrag zur hochenergetischen Bestrahlung wurde hinsichtlich der Bestrahlung von RRAM mit Fullerenen formuliert. Der Titel des Antrags lautet „Fulleren bombardment of resistive random access memory (RRAM) stacks“ und wurde bereits im März 2017 erfolgreich vor dem Program Advisory Committee (PAC) der ALTO-Beschleunigeranlage in Orsay verteidigt und anschließend genehmigt. Die Durchführung der Experimente steht bis dato aus.

Basierend auf den Ergebnissen des resistiven Schaltens eines Speicherbauelements in Form einer TEM-Lamelle⁸³ innerhalb des PANACHE-Projektes, wurde ein gemeinsamer DFG-Antrag mit Dr. Leopoldo Molina-Luna verfasst. Der DFG-Antrag trägt den Titel „In *operando* Investigation of Resistive Switching in Electron Transparent Lamellae“ und bezieht sich zunächst auf eine Förderdauer von drei Jahren und umfasst zwei Doktoranden. Der Antrag wurde 2017 genehmigt. Seitdem arbeiten Alexander Zintler und Nico Kaiser an der Visualisierung des leitfähigen Filaments mittels Transmissionselektronenmikroskopie.

Auch auf Grundlage der ersten Ergebnisse dieses Vorhabens und der erfolgreichen Kooperation im Bereich des resistiven Schaltens der Gruppen um Prof. Alff und Prof. Dr. Molina-Luna wurde Prof. Dr. Molina-Luna ein ERC-Starting-Grant mit dem Titel „FOXON – Functionality of Oxide based devices under Electric-field: Towards Atomic-resolution Operando Nanoscopy“ verliehen. Dieser beschäftigt sich unter anderem mit der Untersuchung des Schaltverhaltens von resistiv schaltbaren Speicherelementen und umfasst ein Fördervolumen von rund 1,8 Millionen Euro über einen Zeitraum von fünf Jahren. In einem der ersten Züge konnte Robert Eilhardt als Doktorand für das weitere Vorhaben seitens der Gruppe von Prof. Dr. Molina-Luna gewonnen werden. Robert Eilhardt stellt hierbei ein ideales Bindeglied zwischen den beiden Arbeitsgruppen aus Dünnschichtherstellung und Elektronenmikroskopie dar und symbolisiert die enge Zusammenarbeit der beiden Gruppen.

Ein weiterer DFG-Antrag mit dem Titel „From Digital Two-State to (Quantized) Multi-level and Gradual Resistive Switching in HfO_2 based Metal-Insulator-Metal Structures“ wurde verfasst und liegt zur Wiedereinreichung bereit. Das innerdeutsche Konsortium umfasst hierbei die Technische Universität Berlin, das IHP Frankfurt-Oder und die Technische Universität Darmstadt. Thematisch sollen sich die Konsortialpartner mit der Beeinflussung der Dynamik der resistiven Schalteigenschaften befassen, um

so ideale Speicherbauelemente zu entwickeln, die den verschiedenen potenziellen Anwendungen der resistiven Schalltechnologien besonders gerecht werden. Zu nennen ist hierbei das neu aufkommende Feld der neuromorphen Speicherzellen, welche besonders im aktuellen Feld der künstlichen Intelligenz hohes Interesse erwecken.

Auf Grundlage der gemeinsamen Kooperation mit Prof. Dr. Enrique Alberto Miranda und der daraus resultierenden Publikation „Analysis and simulation of the multiple resistive switching modes occurring in HfOx-based resistive random access memories using memdiodes“⁸⁵, wurde ein weiterer DFG-Antrag mit dem Titel „Design, fabrication, characterization and compact modeling of coupled memristive devices for multistep and analog switching behavior“ verfasst und eingereicht. Hierbei dienen die zuvor generierten Ergebnisse der Weiterentwicklung einer Simulation von resistiven Speicherzellen in hochvernetzten Netzwerken zur Darstellung von neuronalen Netzwerken.

Das WAKeMeUP-Projekt (Bewilligungsnummer 783176) trägt im vollen den Titel „Wafers for Automotive and other Key Applications using Memories, embedded in Ulsi Processors“ ist wie das Vorgänger Projekt (PANACHE) ein EU-Projekt mit innereuropäischen Konsortialpartnern aus Industrie und Akademie. Das Projekt wird auf nationaler Ebene von Mitteln des BMBFs und auf europäischer Ebene innerhalb des Horizon2020 Förderprogramms „Electronic Component Systems for European Leadership Joint Undertaking“ (ECSEL JU) gefördert. Das Projekt läuft über 36 Monate und soll voraussichtlich im Mai 2021 enden.

Hierbei wurde bereits das AZA und das Teilvorhaben der Technischen Universität Darmstadt vor Projektbeginn formuliert. Folgend wurde die wissenschaftliche Koordination, die Berichterstattung an die Fördergeldgeber, das Management der Dissemination, sowie die Verwaltung der Finanzen seitens der TU Darmstadt übernommen. Innerhalb des Konsortiums ist ein von der TU Darmstadt getragener Milestone die vergleichende Schwerionenbestrahlung verschiedener nichtflüchtiger Speichertechnologien (Phase Change Memory, RRAM, FeRAM und FinFET) nach dem Vorbild, der im PANACHE-Projekt durchgeführten Experimente. Die Bestrahlungsexperimente konnten im März 2019 erfolgreich durchgeführt werden. Die Experimente an dem Helmholtzzentrum der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) wurden durch einen eigens formulierten Antrags ermöglicht.

Der Entwurf für das von Robert Eilhardt durchgeführte Advanced Research Lab und dessen Masterarbeit wurde zudem als Grundlage für die Ausformulierung für ein im Fachbereich Materialwissenschaften angestrebtes Graduiertenkolleg verwendet.

Zudem wurden eine Vielzahl von Experimenten in Form einer Industriekooperation mit den Firmen Umicore Technical Materials AG & Co. KG und der SAXONIA Technical Materials GmbH durchgeführt. Hierbei wurde unterschiedlich präpariertes Ausgangsmaterial mittels Molekularstrahlepitaxie verdampft und der Einfluss unterschiedlicher Herstellungsparameter auf das Abscheidungsverhalten der

Materialien untersucht. Neben für die Industrie wertvollem Wissen wurde dabei ein Umsatz über 60.000 € für die Arbeitsgruppe generiert.

Zur Kostenübernahme von Open Access Publikationen wurden zwei sogenannte „Post Grant Funds“ beim Bundesministerium für Bildung und Forschung gestellt. Diese ermöglichen die Kostenübernahme von Publikationen von Ergebnissen aus BMBF-geförderten Projekten, welche innerhalb der letzten drei Jahre beendet wurden. Dabei wird eine Kostenübernahme von jeweils etwa 2.500 € gewährleistet um eine bessere Dissemination von in BMBF-geförderten Projekten zu ermöglichen und der Allgemeinheit zugänglich zu machen. Diese Anträge wurden bereits akzeptiert.

Eine Publikation konnte über ein internes Kontingent zwischen der Universität und einem der gewählten Verleger ebenfalls kostenfrei als „open access“-Publikation allgemein zugänglich veröffentlicht werden.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 05. November 2019

(M.Sc. Stefan Petzold)